

Pórusos polimer monolitok előállítása sugárzásos polimerizációval

Doktori értekezés

Beiler Barbara

MTA Izotópkutató Intézet

Témavezető: Dr. Sáfrány Ágnes

Tudományos főmunkatárs, PhD

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia Doktori Program

Programvezető: Dr. Záray Gyula

2010

A TUDOMÁNNYAL VALAMI BAJ VAN:
SOHA NEM OLD MEG EGY PROBLÉMÁT ANÉLKÜL,
HOGY TÍZ ÚJAT NE KREÁLNA.

GEORGE BERNARD SHAW

Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Sáfrány Ágnesnek, mert megismertetett a kutatómunka szépségeivel és buktatóival, végtelen türelmével és lelkesedésével kísérte munkám. Köszönöm az inspirációt, és hogy ilyen sokat tanulhattam tőle.

Köszönet illeti Dr. Frantisek Svec-et és Dr. Kovács Józsefet a pórusméret meghatározásért.

Köszönöm Dr. László Krisztinának, Dr. Vincze Árpádnak és Dr. Kovács Józsefnek, hogy az adszorpciós méréseket elvégezték. Munkám során tanácsokkal látottak el, és mindvégig segítettek munkám.

Továbbá köszönetemet fejezem ki, Gonter Katalinnak, Dr. Hargittai Péternek és Papp Zoltánnak kísérleti munkámban nyújtott segítségükért, ötleteikért és azért, hogy megkönnyítették a kísérleti munkáimat.

Köszönöm az MTA IKI Sugárhatáskémiai Osztályának, hogy biztosították munkám feltételeit. Hálás vagyok a rengeteg segítségért, a kellemes munkahelyi légkörért.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	4
Rövidítések jegyzéke.....	6
1. Bevezetés.....	7
2. Irodalmi összefoglaló.....	9
2.1. Sugárkémia.....	9
2.2. Polimerizáció.....	10
2.2.1. Gyökös polimerizáció és térhálósodás a sugárkémiaiában.....	12
2.2.2. Sugárzással indított polimerizáció és gyökképződés.....	14
2.3. Oldószerek sugárkémiaja.....	15
2.4. Monolitok.....	17
2.4.1. Termikus úton indított gyökös polimerizáció.....	18
2.4.2. Fotoindukált (UV) gyökös polimerizáció.....	20
2.4.3. Gamma sugárzással indított polimerizáció.....	21
2.4.4. Egyéb előállítási módszerek.....	22
2.5. A monolitok felhasználási területei.....	24
3. Minták előállítása, vizsgálati módszerek.....	31
3.1. Kísérleti anyagok.....	31
3.2. A minták előállítása.....	32
3.3. Vizsgálati módszerek.....	33
3.3.1. A fluxus és az átfolyási sebesség mérése.....	33
3.3.2. Morfológiai vizsgálatok.....	34
3.3.3. Pórusos tulajdonságok meghatározása.....	34
3.3.4. Folyadék kromatográfia.....	38
3.3.5. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), diffúz reflektancia (DRIFT) mérése.....	38
4. Mérési eredmények és azok értékelése.....	40
4.1. A monolitok konverziója.....	41
4.2. Az előállítás körülményeinek hatása a monolitok pórusszerkezetére.....	44
4.2.1. A dózis hatása a vázszerkezetre.....	44
4.2.2. A dózisteljesítmény hatása a vázszerkezetre.....	45
4.2.3. A hőmérséklet hatása a vázszerkezetre.....	46
4.3. A monomerek koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre.....	48
4.3.1. DEGMA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre.....	48
4.3.2. HEA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre.....	51
4.3.3. NIPAAm koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre.....	54
4.3.4. BMA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre.....	58
4.3.5. GMA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre.....	60
4.4. A pórusképző oldószerek(ek) hatása a pórusszerkezetre.....	64
4.4.1. Egy oldószert felhasználásával készült monolitok.....	64
4.4.2. Két oldószert felhasználásával készült monolitok.....	70
4.4.2.1. Etilacetát/alkohol oldószerekkel készült homopolimer monolitok.....	71
4.4.2.2. Acetonitril/alkohol oldószerekkel készült homopolimer monolitok.....	73
4.4.2.3. Aceton/alkohol oldószerekkel készült homopolimer monolitok.....	76

5. Folyadékkromatográfiás elválasztások	79
5.1. DEGDMA ko-HEA kolonna	79
5.2. DEGDMA ko-NIPAAm kolonna	83
6. Összefoglalás, tézisek	85
7. Irodalomjegyzék	88
8. Melléklet.....	91
8.1. A kromatográfiás elválasztás általános jellemzése és alapfogalmai:.....	91
8.2. A Hildebrand oldhatósági paraméter és elmélete	92
Monomer keverékek esetében a Hildebrand oldhatósági paraméter.....	93
8.3. A háromszög módszer	94

Rövidítések jegyzéke*Monomerek:*

DEGDMA	dietilén-glikol-dimetakrilát
HEA	2-hidroxi-etil-akrilát
GMA	glicidil-metakrilát
BMA	butil-metakrilát
NIPAAm	N-izopropil-akrilamid
DEA	dietilamin

Oldószerek:

MetOH	metanol
EtOH	etanol
PrOH	2-propanol
ButOH	terc-butanol
Acnit.	acetonitril
Ac.	aceton
Etilac.	etilacetát
THF	tetrahidrofurán

Kromatográfiás elválasztás során használt anyagok:

Phe	fenil-alanin
Tyr	tirozin
Trp	triptofán
His	hisztidin
HSA	humán szérum albumin

Mérő műszerek:

SEM	páztázó elektronmikroszkóp
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
DRIFT	diffúz reflektancia feltét

1. Bevezetés

A merev pórusos polimer monolitok az anyagok egy új osztálya, amelyet a 90-es évek elején fedeztek fel és forradalmasították a folyadékkromatográfiát. Ezek az anyagok olyan elválasztó közegek, amelyek egyetlen nagy tömbhöz hasonlíthatunk, ahol a pórusok csatornákat alkotnak az egész polimer kolonna hosszában, és így a folyadék akadálytalanul tud közlekedni ezeken a járatokon. A folyadék áramlásáért a makropórusok felelősek, míg az elválasztást a mezo- és mikropórusok végzik. A pórusméreteket és azok arányait az előállítási körülmények változtatásával lehet megtervezni, az épp aktuális felhasználási területhez igazítva.

A monolitok felhasználásának számos lehetséges módja van, mind általános mind egyedi célokra. Legfontosabb alkalmazási területük a folyadékkromatográfia, ahol elválasztó közegként szolgálnak. A leggyakrabban vizsgált állófázisok a hidrofíl/hidrofób, affinitás, méretkizárásos és ioncserélős monolit kolonnák. Az ilyen töltetek legfőbb előnye, hogy nincsen holt tér, emiatt gyorsabb az anyagátadás; az elválasztás ideje órákról percekre csökken és a kolonna közvetlenül az előállítás után a megfelelő rendszerhez csatlakoztatható.

Nagy fajlagos felületük miatt természetesen más analitikai célokra is fel lehet használni ezeket a polimereket: hordozóként, adszorbensként, szilárd fázisú reagensként, összetett szintézisekben, enzim hordozójaként vagy a lab-on chip technikákban.

A monolitok hagyományos előállítása során használt iniciátorok hőérzékenysége, a hosszú reakcióidő, a kolonna falának anyaga, vastagsága mind-mind a monolit pórusszerkezetének körülményes kialakítását eredményezi. Ezek a hátrányok ugyanakkor kiküszöbölhetők, ha a monolitokat ionizáló sugárzással iniciált polimerizációval állítjuk elő.

Az általános nézet szerint, ezen alternatív előállítási módszer esetében a végtermék tulajdonságai függetlenek a kiindulási hőmérséklettől, nincs szükség iniciátorra a polimerizáció elindításához (tisztá végtermék), az előállítási idő rövid és a kolonna köpeny/töltet vastagsága/anyagi minősége nem befolyásolja a képződő monolit jellemzőit. Ilyen technikával elsőként Mariano Grasselli és Sáfrány Ágnes készített pórusos polimer monolitot¹. A monolitok pórusos tulajdonságait a dózis, a hőmérséklet és a dózisteljesítmény változtatásával lehet befolyásolni úgy, hogy a polimer rendszer összetétele változatlan maradjon. További lehetőség a monomer koncentrációjának változtatása, valamint különböző porusképző oldószerek felhasználása a polimerizáció során.

¹ Grasselli M., Sáfrány, A., Smolko E.E., Obtención de polímeros macroporosos mediante polimerización radioinducida, Patente de invención P010104532 (argentín szabadalom, 2001.09.26)

Munkám célja különböző pórusos polimer monolit tömbök előállítása γ -sugárzással iniciált gyökös oldószeres polimerizációval, valamint a pórusméret változásainak vizsgálata az előállítás körülményeinek függvényében.

Első lépcsőként homopolimerek előállítását végeztem el dietilénglikol-dimetakrilát monomerből különböző oldószerek (alkoholok, etil-acetát, aceton és tetrahidrofuran), valamint ezen oldószerek kombinációjának felhasználásával. Az előállítási körülmények (dózis, hőmérséklet, dózisteljesítmény) pórusos tulajdonságokra gyakorolt hatását az átfolyási sebesség mérésével, és pásztázó elektronmikroszkópos, nitrogén adszorpció, valamint higany porozimetriás módszerekkel vizsgáltam.

Ezt követően különböző koncentrációkkal a dietilénglikol-dimetakrilát – mint keresztkötő – mellett 2-hidroxietyl-akrilát, glicidil-metakrilát, butil-metakrilát, N-izopropil-akrilamid kopolimert is tartalmazó monolitokat állítottam elő. A kopolimerek szerkezetvizsgálatához FTIR módszert használtam kiegészítésként az előbb említett vizsgálati módszerek mellett.

Mivel a monolitokat elsősorban az analitika területén, és ezen belül is a folyadékkromatográfiában hasznosítják, vizsgálatokat végeztem arra vonatkozóan is, mennyire használhatók az általam készített kopolimer monolitok különböző biológiai anyagok kromatográfiás elválasztására.

2. Irodalmi összefoglaló

A monolitok előállításához általában gyökös oldószeres polimerizációt használnak, a gyökképzést pedig az iniciátor termikus vagy fotoindukált bomlásával indítják el. Alternatív módszer a gamma-sugárzással iniciált polimerizáció. Az utóbbi esetben, a részecske nagy energiája miatt, inszelektív energia elnyelés történik, és a polimerizációhoz szükséges gyökök az oldószeren is és a monomeren is képződnek. Ennek az eljárásnak a jobb megértéséhez a polimerek sugárzással történő előállítási módszerét kell áttekinteni.

2.1. Sugárkémia

A sugárkémia az anyagban elnyelődő ionizáló sugárzások energiája által kiváltott kémiai reakciókkal foglalkozik. Az elnyelt sugárzási energia egységét *elnyelt dózisnak* vagy egyszerűen a *dózisnak* nevezzük, ezen egy adott kis anyagmennyiség által elnyelt energia és az anyagmennyiség hányadosát értik.

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (Gy) \quad (1)$$

A dózis az SI mértékegység-rendszer által ajánlott egysége a Gray (Gy), mely alatt az 1 kg tömegű anyagban elnyelt, Joule-ban kifejezett energiát értik, mértékegysége tehát $J\ kg^{-1}$. Az egységnyi idő alatt elnyelt, tömegegységre vonatkoztatott energiát *dózisteljesítménynek* (D_t) nevezik, mértékegysége a $Gy\ s^{-1}$, $Gy\ min^{-1}$ vagy $Gy\ h^{-1}$ [1].

A dózis mérésére számos módszer ismeretes. Egyik legelterjedtebb az általunk is használt klórbenzol kémiai doziméterekkel való meghatározás. Adott koncentrációjú klórbenzol alkoholos oldatának besugárzása hatására klorid ionok illetve klóratomok válnak szabaddá, amelyek sósav formájában stabilizálódnak. Az oldat vezetőképességének megváltozását mérik. A vezetőképesség és az elnyelt dózis közötti kapcsolatot a kalibrációs görbe írja le (2-5 % pontosságú).

A sugárkémia legfontosabb ipari alkalmazásai a polimerkémia területére esnek (polimerizáció iniciálása, polimerek módosítása). A következő fejezetben a különböző polimerizáció mechanizmusokról, részletesebben pedig a gyökös oldószeres polimerizációra térek ki.

2.2. Polimerizáció

A polimerek a legszűkebb értelmezés szerint a szerves kémia olyan hosszúláncú vegyületei, amelyben tipikusan sok ezer elemi építőegység (monomer) kötődik egymáshoz elsődleges (ionos vagy kovalens) kémiai kötéssel. Fontosságuk kiemelkedő, hiszen az egész élővilág, minden fehérje, a legtöbb szénhidrát lényegében polimer szerkezetű.

A polimerizáció típusa és jellege elsősorban a monomer kémiai szerkezetétől, a funkciós csoport(ok) típusától függ. Az előállítás körülményei nagyban befolyásolják a kapott polimer molekulatömegét, szerkezetét és ezáltal tulajdonságait is [2].

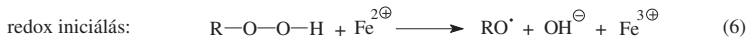
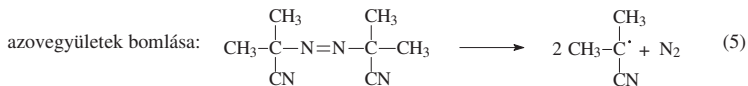
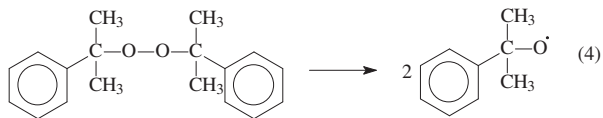
A polimerizációt mechanizmusát tekintve két fő csoportra lehet osztani:

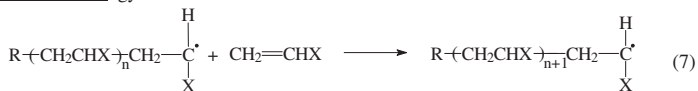
1) **Addíciós vagy láncpolimerizáció**, ahol a monomer molekulák gyors láncreakcióban kapcsolódnak egymáshoz úgy, hogy egy aktiválási lépés után a kialakult aktív centrumon keresztül megy végbe a lánc növekedése. Ide tartozik a **gyökös**, kationos, anionos, koordinációs polimerizáció. Az addíciós polimerizáció monomerei többnyire kettős kötést tartalmazó, túlnyomórészt vinil ($\text{CH}_2=\text{CHR}_1$), vagy vinilidén ($\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$) vegyületek, ahol R_1 és R_2 : hidrogén, halogén, alkil, alkenil, aril, szubsztituens, mint pl. metil, fenil ciano, vinil csoport. A polimerizáció aktív centruma szabad gyök és elemi lépéseiben is gyökök vesznek részt. Az elemi lépések a következők:

1. **Iniciálás**: a növekedésre képes aktív centrum kialakítása



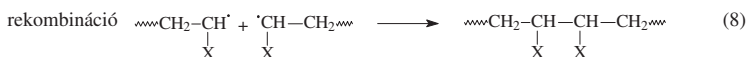
Iniciálási reakciók — peroxidok bomlása:



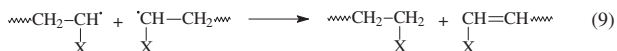
2. Láncnövekedés: gyors monomer addíció3. Lánczáródás: a láncnövekedés megállása, a kinetikai lánc lezáródása

- két makrogyök kölcsönhatásával
- egy makrogyök és egy iniciátor gyök reakciójával
- reakció valamilyen más aktív molekulával
- szennyeződések (pl. oxigén) hatására

A láncvégek reakciója lehet:



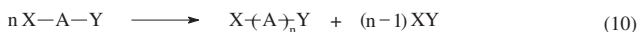
diszproporcionálódás



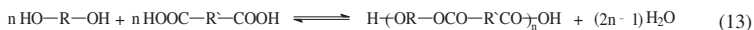
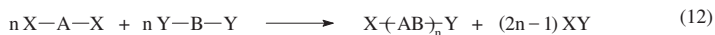
2) **Lépcsős polimerizáció**, mechanizmusa eltér az előbbtől, mivel itt nem egy aktív centrumhoz kapcsolódik a monomer, hanem minden funkciós csoport reagálhat a másikkal függetlenül attól, hogy monomerhez, oligomerhez vagy polimerhez kapcsolódik. Itt két alcsoportot különböztetünk meg: polikondenzációt és poliaddíciót.

Polikondenzációs reakciók típusai:

– homo-polikondenzáció



– hetero-polikondenzáció



A láncpolimerizáció és lépcsős polimerizáció különbségei, összefoglalva táblázatos formában a következők:

Láncpolimerizáció	Lépcsős polimerizáció
<ul style="list-style-type: none"> • A növekedési reakcióban csak monomer kapcsolódhat a láncához. • A monomer koncentrációja folyamatosan csökken a polimerizáció során. • Azonnal képződik nagy móltömegű polimer, a molekulatömeg gyakorlatilag nem változik a reakció alatt. • A reakció idővel nő a kitermelés, de a molekulatömeg alig változik. • A reakcióelegy csak monomert, polimert és kb. 10^{-8} % növekvő polimer láncot tartalmaz. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bármelyik két jelenlévő molekula reagálhat egymással. • A monomer korán elfogy a reakció elegyből. • A polimer molekulatömege folyamatosan nő a reakció alatt. • Nagy móltömeg eléréséhez hosszú reakcióidő szükséges. • A különböző móltömegű komponensek eloszlása bármely pillanatban kiszámítható.

Az előállított polimerek típusa szerint megkülönböztethetünk homo- és kopolimereket. A homopolimerek építőeleme mindig azonos, független a kiindulási komponensek számától. A kopolimerek két vagy több építőelemből épülnek fel. Ezeket elsősorban addíciós polimerizációval állítják elő.

A polimerizációs reakciók jellegétől és körülményeitől függően változhat a láncok szerkezete. Bizonyos eljárások, mint pl. az anionos polimerizáció lineáris láncokat alakítanak ki, azonban más polimerizációs eljárások nemlineáris molekulaszerkezetet (térhálót) is eredményezhetnek. A térhálós szerkezet azt jelenti, hogy a láncok egymáshoz is kapcsolódnak, háromdimenziós hálót kialakítva. Ez a jelenség a többfunkciós monomerek reakcióira is jellemző: itt nemcsak lineáris láncok, hanem elágazások is létrejönnek. Amennyiben a többfunkciós monomerek száma elég nagy, a polimer egyetlen nagy molekulává alakul [2].

2.2.1. Gyökös polimerizáció és térhálósodás a sugárkémiában

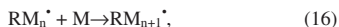
A láncpolimerizáció legszélesebb körben használt módszere a gyökös polimerizáció. Ennek a polimerizációnak több kivitelezési módszere ismert:

- ❖ Tömbpolimerizáció
- ❖ Szuszpenziós polimerizáció
- ❖ Emulziós polimerizáció
- ❖ Oldószeres polimerizáció

Ezek a reakciók, mint általában a polimerizációs reakciók, összetettek, és több elemi lépésre bonthatók. Ezek a lépések: iniciálás, láncnövekedés (propagáció), láncátadás, lánczáródás (termináció).

Az első lépés az aktív növekedésre képes centrum kialakítása, az iniciálás. A láncindítást kémiai vagy fizikai módszerekkel válthatjuk ki. A *kémiai iniciálásnál* a gyököket nem a monomerekből, hanem viszonylag könnyen gyökökre bomló anyagokból, iniciátorokból állítjuk elő. Ezek az anyagok valamilyen kémiai reakció (termikus-, foto-) során bomlanak szabad gyökökre. A *fizikai iniciálás* történhet termikus vagy sugárzásos (ultrahang, UV fény, **γ -sugárzás**) módszerekkel. Mivel a sugárzási energia elnyelődése során töltéssel nem rendelkező gyök, valamint elektron, anion és kation keletkezhet, az iniciálás és a polimerizáció mind gyökös, mind anionos, illetve kationos mechanizmussal végbemehet. Az, hogy a lehetőségek közül melyik valósul meg, a monomer tulajdonságaitól és az oldószer minőségétől függ [1]. Néha egymással párhuzamosan többféle iniciálás is történhet. A sugárzással iniciált polimerizáció folyadékfázisban szobahőmérsékleten vagy afelett leggyakrabban gyökös mechanizmusú [3].

Gamma- vagy elektronbesugárzás esetén a monomer (M) vagy az oldószer (O) molekuláiból keletkező R^{\bullet} -gyökök, első közelítésben homogén eloszlásúnak tekinthetők. [4,5]:



A gyökös polimerizáció kezdeti lépéseként az R^{\bullet} -gyök a (15) reakcióban monomer molekulára addicionálódik, amit a (16) szerint sorozatos addíció követ. A növekvő gyököt tartalmazó lánc átlagos élettartama rövid: több mint 1000 egységből álló lánc jöhet létre 10^{-2} - 10^{-3} sec alatt [2]. A növekvő makrogyök nagyon reakcióképes és a láncreakció során több mellékreakció (láncelágazás) is felléphet. A láncnövekedés megállása, a lánczáródás (termináció) (17. egyenlet, P-végtermék), többféle módon mehet végbe:

- ❖ két láncvég kölcsönhatásával
- ❖ a láncvég és egy iniciátor gyök reakciójával
- ❖ reakció valamilyen más molekulával (oldószer, monomer gyök)
- ❖ szennyeződés (oxigén) hatására.

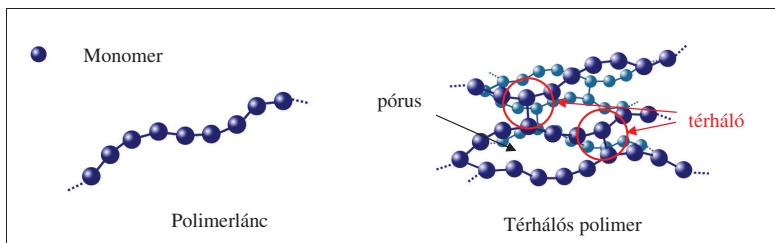
Bifunkciós monomerekből álló rendszerben nagy relatív molekulatömeg csak akkor érhető el, ha a reakciót nagy polimerizációs fokig visszük. Többfunkciós monomerek reakcióiban nem csak lineáris láncok, hanem elágazások is létrejönnek, a molekulatömeg azonos konverzió esetén is lényegesen nagyobb lesz. Amennyiben a többfunkciós monomerek száma elég nagy, a monomer egyetlen nagy molekulává alakulhat át [2].

2.2.2. Sugárzással iniciált polimerizáció és gyökképződés

A gyökös polimerizáció indítása (iniciálás) többféle módon történhet. A legelterjedtebb módszerek közé tartozik a termikus iniciálás, a redox kémiai reakció és a sugárzásos eljárás. A **sugárzásos iniciálás** során az aktív centrumokat besugárzással állítják elő. A sugárzás típusától függően beszélhetünk fotokémiai vagy ionizáló sugárzásos iniciálásról. A két besugárzási típus között alapvető különbség, hogy a fotokémiai reakció szelektív, azaz a foton hullámhosszától függően más és más vegyületek vihetők reakcióba, ugyanakkor a fény behatolóképesége korlátozott. Rendszerint az ilyen típusú reakcióknál adalékanyagok (katalizátor, iniciátor) bevitele is szükséges a polimerizáció iniciálásához.

A **nagyenergiájú sugárzás** elnyelődése nem szelektív, mivel a sugárzás energiája több nagyságrenddel meghaladja a kémiai kötések energiáját. A nagyenergiájú sugárzással (gamma-, elektron és röntgen) kiváltott iniciálás elve az, hogy az aktív centrumok a képződött gyors szekunder elektronok közreműködésével jönnek létre. Ezeket a gyököket egyenesen a monomeren és az oldószeren generáljuk, ezért nincs szükség iniciátorra. A γ -sugárzásos eljárás során a polimerizációt bármilyen hőmérsékleten és bármilyen halmazállapotban beindíthatjuk; monomerek és polimerek széles skálája áll rendelkezésünkre (mivel a sugárzás energiájának elnyelődése nem szelektív módon történik); a polimerizáció és a térhálósodás folyamata igény szerint széles skálán szabályozható. Mivel **adalék nélküli az eljárás** (nincs iniciátor vagy katalizátor, melyek maradványai beszennyezhetik a terméket), „tisztá” végterméket kaphatunk.

Az általunk vizsgált *dietilénglikol-dimetakrilát* (DEGDMA, monomer) polimerizációja és térhálósodása a gyökös (oldószeres) polimerizáció családjába tartozik. Ebben az esetben a kiinduló rendszer a monomer(ek)ből és az oldószer(ek)ből áll. Oldószer jelenlétében a polimerizáció sebessége és a hőeffektus csökken, és így a reakció szabályozása egyszerűbb.



1. ábra: A térhálós polimer képződése.

A DEGMA esetében, a térhálós polimer kialakulásával a rendszer általában már nem homogén fázisú, mert a polimer kicsapódik az oldatból, tehát a rendszer heterogénné válik. Az elegyből kicsapódó polimerben makrogyökök maradhatnak vissza, melyek a rendszer állapotától függően önmagukkal záródnak, vagy tovább növekednek a bediffundált monomerrel történő reakció során. A térhálósodás következtében alakulhatnak ki a különböző méretű pórusok és térhálók (1. ábra).

Az oldószer tisztasága különösen fontos, mert a szennyezők gátolhatják a polimerizációt, láncátadás történhet az épülő polimerláncról a szennyezőre [6].

Az oxigén jelenlétére is ügyelni kell, mert az a szabad gyökökkel előszeretettel reagál. Az így keletkezett peroxidgyökök peroxidok vagy H-peroxidok képződésével stabilizálódhatnak, a későbbiek folyamán alkoxigyökké bomlanak késleltetett reakciókat okozhatnak. A peroxigyökök egyéb gyökös reakciókba is léphetnek, reakcióképességük azonban gyakran kisebb, mint a kiinduló gyöké. Így az oxigén jelenléte alapvetően megváltoztathatja a gyökös reakciók lefolyását [3]. A rendszerből úgy lehet az oldott oxigént eltávolítani, hogy azon közvetlenül a besugárzás előtt nitrogént buborékolatunk át. A buborékoltatás után a mintát oxigéntől elzártan kell besugározni.

2.3. Oldószerek sugárkémiaiája

Az gyökös **oldószeres** polimerizáció lefutásánál fontos tényező az oldószer fizikai és kémiai tulajdonsága mellett a besugárzás alatt végbemenő bomlástermékek megismerése, mert ezek a termékek befolyásolhatják a polimerizáció lefutását.

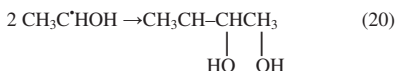
Az *alkoholok*, különösen a kisebb szénatomszámú homológok sugárkémiai jellemzői sokkal inkább hasonlítanak a víz radiolízisének jellemzőihez, mint a szénhidrogénekéhez [1]. Ez főként a közeg polaritásának a következménye, mely lehetővé

teszi a töltéssel rendelkező részecskék (elektronok és kationok) szolvatálódását, tehát elősegíti stabilizációjukat, megnövelve ezzel az élettartamot. A kationok a vízből keletkező H_2O^{+*} gyökönionéhoz hasonló ion-molekula kölcsönhatásba léphetnek a közeg molekuláival. Folyékony metanol impulzusradiolízisekor a szolvatált elektronok fényelnyelése $\lambda_{\text{max}}=630$ nm-nál jelentkezik, és a fényelnyelési együttható nagy $\epsilon_{\text{max}}=1700$ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$, a hozam² $G(\epsilon_{\text{szolv}}) \approx 0,5 \mu\text{mol J}^{-1}$.

1. táblázat: Metanol, etanol, propanol, izopropanol és tercier-butanol bomlásának termékei, $\mu\text{mol J}^{-1}$ [1]

Alkohol	H ₂	Szénhidrogén	Glikol	Karbonil
CH ₃ OH	0,55	CH ₄ 0,07	0,37	HCHO 0,22
CH ₃ CH ₂ OH	0,5	CH ₄ 0,06 C ₂ H ₆ 0,025	0,25	CH ₃ CHO 0,29
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,46	C ₂ H ₆ 0,21	0,16	HCHO 0,19 CH ₃ CHO 0,3
CH ₃ CH(OH)CH ₃	0,38	CH ₄ 0,16	0,02	CH ₃ CHO 0,03 (CH ₃) ₂ CO 0,15
(CH ₃) ₃ COH	0,1	CH ₄ 0,37 C ₂ H ₆ 0,07	-	(CH ₃) ₂ CO 0,26 (CH ₃) ₂ CHCHO 0,07

A folyékony metanol bomlásakor a fontosabb termékek a H₂, a formaldehid és a glikol. Etanol esetében a H₂, az acetaldehid és a 2,3-bután-diol: itt az α -diol termékek arra utalnak, hogy a bomlási folyamatokban az α -hidrogénatom-eliminációjával létrejövő α -hidroxialkilgyökök kiemelkedően fontos szerepet játszanak [5]:



Az *acetone* radiolízisekor az alifás szénhidrogének és az alkoholok radiolízisével ellentétben kevés hidrogén keletkezik. Ezt arra vezetik vissza, hogy az iníciáció során keletkező elektronok az acetone karbonil oxigénjén fogódnak be, és a semlegesítődést követően kialakuló gerjesztett molekulák C-C kötésszakadással bomlanak. A bomlás fő

² A hozam (G): 1 J sugárzási energia elnyelése hatására képződő, bomló vagy átalakuló molekulák, gyökök vagy egyéb részecskék, molban kifejezett mennyisége

termékei $G=0,2$ illetve $0,08 \mu\text{mol J}^{-1}$ hozammal a metán és a szén-monoxid, és csak harmadik helyen követi a hidrogén $G=0,06 \mu\text{mol J}^{-1}$ értékkel [1].

Az *acetonitril* oxigénmentes $0,1 \text{ M}$ -os oldata, gamma sugárzással történő besugárzásakor acetaldehid ($G=1,5 \mu\text{mol J}^{-1}$) és ammónia ($G=1 \mu\text{mol J}^{-1}$) képződik.

2.4. Monolitok

A 60-as évek közepén egy új típusú anyagot állítottak elő tömbi polimerizációval, amely a gyöngyökkel töltött kolonnák alternatívjaként jelent meg. Ennek az új anyagnak a **monolit**³ nevet adták. A monolitok olyan merev, pórusos polimer tömbök amelyeket zárt rendszerben, egy lépésben állítanak elő. A polimert hagyományosan általában a monomer, pórusképző oldószer és iniciátor keverékének polimerizációjával alakítják ki. Az iniciátor egy adott hőmérsékleten elbomlik és a képződött gyökök elindítják a polimerizációs folyamatot az oldatban. Ha a képződő polimert az oldószer nem oldja, az kicsapódik. A kicsapódó láncok összekapcsolódva polimer magokat képeznek. Ezt követően a polimerizáció az oldatban tovább halad, de a monomerek nagyobb lokális koncentrációja miatt a magok környezetében gyorsabban megy végbe. A képződő polimerláncok továbbra is kicsapódnak, és a magokhoz tapadva növelik azok méretét. A növekvő magok egy idő után összeérnek és összekapcsolódnak: az így növekedő részek klaszterekké állnak össze, melyeket polimerláncok kötnek össze. Az így kialakuló váz üregei alkotják a pórusokat. A polimerizációs reakció előrehaladtával a magok közti keresztkötődések és az éppen polimerizálódott láncok befogása által a váz szerkezete egyre stabilisabbá válik, és a monolit pórusai száraz állapotban is megmaradnak.

A monolitok pórusai között megtalálhatók mikro- ($<2 \text{ nm}$), mezo- ($2\text{--}50 \text{ nm}$) és makropórusok ($>50 \text{ nm}$) is. A makropórusok teszik lehetővé a folyadék átfolyását kis nyomás mellett, míg a mezo- és mikropórusok a nagy felületért felelősek (itt történik például az anyagok elválasztása folyadékkromatográfiában). A monolitok pórusos tulajdonságait elsősorban a hőmérséklettel, az oldószer és a monomer változtatásával lehet befolyásolni.

Az első ilyen típusú elválasztó közegek polimer gélből (poli(2-hidroxietyl-metakrilát-ko-etilén-dimetakrilát) vizes oldata) és pórusos poliuretán habból készültek.

³ nagyméretű, egyetlen darabból, tömbből álló tárgy

Méretkizárásos kromatográfiában alkalmazták ezeket, ugyanakkor a szétválasztási hatékonyság nem volt igazán kielégítő [7].

A monolit hordozók és főként a monolit alapú HPLC és mikro-HPLC hordozók előállítása az utóbbi években vált jelentős érdeklődés tárgyává. Jó hatásfokkal alkalmazható monolitot elsőként Hjertén és társai állítottak elő [8,9]. Az általuk készített kolonna poli(akrilsav-ko-metilén-biszakrilamid)-ot tartalmazott és proteinek ioncseréléses elválasztására használták. Ez a monolit még nem rendelkezett jól meghatározott pórusszerkezettel, ugyanakkor az a felfedezés, hogy a pórusokon át konvektív áramlás jöhet létre, ha azok mérete 60 nm feletti, és így a nagy tömegátvitel miatt biomolekulák gyors elválasztására van lehetőség, a terület gyors fejlődését indította el.

A monolit rendszerek általában polisztirol-divinilbenzol, akrilát vagy metakrilát alapúak. A monomert és a térhálósítószeret iniciátor segítségével, legalább egy pórusképző oldószer jelenlétében polimerizálják [10]. A monomer és térhálósítószer aránya mellett a pórusképző oldószerek, az iniciátor koncentrációja és a reakció hőmérséklete befolyásolják a pórusszerkezetet [11,12].

A monolitok előállítására számos módszer ismeretes: a gyökös polimerizáció során a reakció az iniciátor - termikus [11-13], fotoindukált (UV) [14-17] bomlásával, gamma vagy elektron-sugárzás hatására [18-21] indítható el. További lehetőség a poliaddíció [22], a polikondenzáció [23], és a gyűrű felnyílással járó polimerizáció [24-27]. A makropórusos polimereket különböző analitikai célokra lehet felhasználni, például hordozóként, adszorbensként, szilárd fázisú reagensként, összetett szintézisekben, enzimek hordozójaként vagy a lab-on-chip technikákban [28-33].

Az elmúlt 15 évben a makropórusos anyagok (monolitok) alkalmazása gyors fejlődésnek indult, és napjainkra igen előkelő helyre került ez a módszer az elválasztástechnikában és a kémiai számos más területén. Számos összefoglaló cikket találunk a monolitok témakörében [34-46]. A következőkben néhány fontosabb eredményt kiragadva bemutatom a monolitok legfontosabb előállítási módszereit és legígéretesebb felhasználási területeit.

2.4.1. Termikus úton indított gyökös polimerizáció

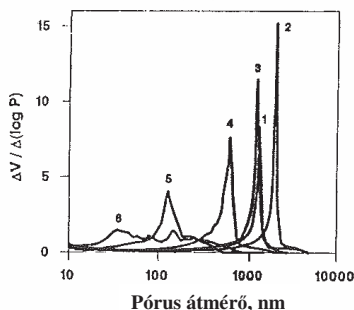
A hőmérséklettel iniciált polimerizációs módszer előnye, hogy szinte bárhol elvégezhető, olcsó és nem igényel speciális felszerelést. Hátránya a hosszú reakcióidő, az

iniciátor által megszabott viszonylag nagy polimerizációs hőmérsékletet, ami miatt korlátozott a választható monomerek és oldószerek száma.

A polimerizációs hőmérséklet változtatása a polimerizáció kinetikájára gyakorolt hatásának következtében különösen előnyös a polimerek pórusméretének szabályozásakor. Így különböző méreteloszlású makropórusos polimer előállítására nyílik lehetőség egy adott összetételű polimerizációs keverékből.

A formázott merev monolit rudak, amelyeket Svec és Frechet állítottak elő 1992-ben, ígéretes tulajdonságokkal rendelkeztek az elválasztástechnikában [13]. Ez a rendszer glicidil-metakrilát (GMA) monomerből és keresztkötőként etilén-glikol-dimetakrilátból állt, oldószerként ciklohexanolt és dodekanolt alkalmaztak. A termikus gyökös polimerizáció elindításához azo-bisz-izobutironitril (AIBN) iniciátort használtak. A polimerizáció 6 órán át tartott 70 °C-on. A GMA epoxi csoportjait tovább alakították (funkcionalizálták) dietilaminnal. Az így kapott kolonnán 35 perc alatt mioglobint, ovalbumint, citokrom C és lizozint elválasztását végezték el.

Megvizsgálták azt is, hogy a különböző hőmérsékleten indított polimerizációnak milyen hatása van a pórusméretre az előbb említett rendszereknél [11,12]. Svec és tsai. a kísérletet 55 és 90 °C közötti hőmérsékleteken végezték. A higanyporozimetriás adatok kisebb pórusméretet mutattak a nagy hőmérsékleten előállított mintáknál (2. ábra) [11].



2. ábra: A glicidil-metakrilát-ko-etilén-dimetakrilátból készített monolit minták higanyporozimetriás méréseinek adatai. Jelölés az ábrán: (1) 55 °C; (2) 60 °C; (3) 65 °C; (4) 70 °C; (5) 80 °C; (6) 90 °C-on készült monolit minták [11].

Ez a változás azzal magyarázható, hogy a nagy hőmérsékleten indított polimerizáció során a gyökképzés gyorsabb, ezáltal rövid idő alatt nagy számú polimer lánc képződik, a növekvő magok száma is nagyobb lesz, így kis pórusokat alakítanak ki. (Természetesen a pórusfelszín a hőmérséklet növekedésével nő.) Vizsgálták az AIBN és a benzoil-peroxid

iniciátorok hatását is a pórusszerkezetre. AIBN iniciátor használata esetén a két különböző hőmérsékleten előállított rendszer pórusmérete kisebb volt, mint benzoil-peroxid iniciátor esetén.

2.4.2. Fotoindukált (UV) gyökös polimerizáció

A gyökös polimerizáció során a reakció az iniciátor termikus indítása mellett fotoindukált bomlással is megvalósítható. Az UV iniciált polimerizációs módszer előnye, hogy a pórusos és a kémiai tulajdonságok széles tartományban irányíthatóak. A pórusos tulajdonságok (pórusméret, pórustérfogat és a fajlagos felület) a pórusképző oldószerek összetételével és az UV-sugárzás intenzitásával szabályozhatók. Ez a polimerizációs eljárás gyors, kis hőmérsékleten is elvégezhető, így a monolitok előállításához használt oldószerek szélesebb skálája áll rendelkezésre [14-16], mint a termikus iniciálásnál. Hátrány az UV sugárzás kis behatolási mélysége, ami korlátozza a monolit méretét és alakját, a kolonna pedig csak olyan anyagból készülhet, ami az UV-sugárzást átereszt. Emellett csak olyan iniciátor használható, ami fotoindukálható.

Egyes monomerek, mint a glicidil-metakrilát epoxi csoportjai olyan felület kialakításában tudnak segíteni, ahol a proteinek elválasztása megvalósítható. Mikrokapillárisokban elkészítve, a 2-hidroxiethyl-metakrilát (HEMA) – hidrofíll, poláris funkciók csoportot képezhet, míg a butil-metakrilát (BMA) – hidrofób tulajdonságú felületet ad. Ezeket a monolitokat többek között szilárd fázisú extrakciónál lehet felhasználni [14]. A poli(GMA-ko-EDMA) monolitoknál azt tapasztalták, hogy a metanolban gazdag pórusképző keverékben a pórusok méretei megnövekednek. A másik oldószert (50%-ban) lehet etanol vagy hexán. Míg az előbbinél az átlagos pórusátmérő 4,7 μm volt, addig az utóbbi oldószernél az átlagos pórusátmérő 5,22 μm -re növekedett. A HEMA monomer esetében csak a metanol, etanol és hexán oldószerekben jöttek létre pórusos monolitok (THF, acetonitril, kloroform és etilacetát oldószerekben 50%-os arányban nem alakultak ki pórusos szerkezetek). Ezeknél a rendszereknél az átlagos pórusátmérő etanol esetén – 51 nm, hexán esetén 7,9 μm . A BMA monolitoknál pedig a pórusméret csökkenés tapasztalható éppen úgy, mint az előbbi esetekben is, de nem akkora mértékű (etanolos minta – 1,5 μm , hexános minta pórusi nem nőnek akkorára, mint a GMA esetében 58 nm). A BMA hidrofób tulajdonságával és az eddigtől eltérő fázisválasztással magyarázzák a tapasztalt különbségeket. Az ilyen BMA és EDMA-val készült monolitokat szilárd fázisú

extrakciónál (SPE) és ioncserélőként sikeresen használták kis molekulatömegű vegyületek, proteinek és peptidek elválasztására [16].

Egy másik kísérletsorozatban kvarc kolonnában glicidil-metakrilát és trimetilolpropán-trimetakrilát monomer keveréket készítették i-oktán (makropórusképző) és toluol (mikropórusképző) oldószer keverékkel, a benzoin-metiléter volt a fotoiniciátor [15]. Szobahőmérsékleten, 365 nm hullámhosszú UV fénnel indították a reakciót. A pórusok mérete 33 és 4500 nm között változtak, a pórusfelszín pedig 8 és 165 m²/g között volt, a monomer és oldószer arányainak függvényében.

2.4.3. Gamma sugárzással indított polimerizáció

Ennek a módszernek az előnye, hogy a gyököket közvetlenül a monomeren hozzuk létre, ezért nincs szükség iniciátorra (tisztá, adalék nélküli eljárás). A szintézis bármilyen hőmérsékleten megvalósítható, nagyszámú oldószer alkalmazható, rövid az előállítási idő, és a monolit azonnal felhasználható. Az ionizáló sugárzás nagy áthatolási mélysége révén a monolit mérete és alakja széles tartományon belül változtatható, így a kívánt alkalmazási területhez igazítható az előállítás. Az módszer nem szelektív, ami néha előny, néha hátrányt jelent.

A gamma sugárzással indított polimerizációs módszer a sugárzással iniciált heterogén polimerizáció egy változata, amelyet korábban sikeresen alkalmaztak monodiszperz polimer mikrogömbök és pórusos polimer monolitok előállítására is.

Mikrogömböket *diethylenglikol-dimetakrilát* (DEGDMA) kopolimerekből állítottak elő, különböző szerves oldószerek jelenlétében [47-51]. Tanulmányozták, hogy a polimerizációs hőmérséklet, a monomer és az oldószer típusa, a dózis nagysága és a dózisteljesítmény hogyan befolyásolják a polimerizáció kinetikáját és a kapott termékek tulajdonságait [47,48]. A DEGDMA mikrogömbök előállításának feltétele, hogy a felhasznált oldószer oldhatósági paramétere közel azonos legyen a monomerével, valamint kicsi legyen az oldószer viszkozitása. Nagy méretű gömböket (4,8 µm) kis viszkozitású oldószerekkel és hosszabb besugárzási idővel lehetett előállítani [48]. Az alkoholok – oldhatóságuk és viszkozitásuk miatt – nem kedveznek a mikrogömbök kialakulásának [49].

A mikrogömbök előállításánál kapott eredményeket jól lehetett hasznosítani a **monolitok** előállítása során. A pórusméret változtatható a besugárzási hőmérséklettel, a monomer, az oldószer és a térhálósító vegyület megválasztásával, azok koncentrációjával, valamint a dózissal és a dózisteljesítménnyel [18,52,53]. Grasselli és tsai. [52]

monodiszperz mikrogöngyöket és epoxi funkcionalitással rendelkező pórusos polimereket állítottak elő sugárzásos polimerizációval. Mikrogöngyök előállítására 30%-nál kisebb monomer koncentrációnál lehetséges, míg pórusos polimereket 30-50% közötti monomerkoncentrációnál állítottak elő. Nagyobb koncentrációknál üvegszerű homopolimer a végtermék. Megvizsgálták a monomer koncentrációjának, a dózisnak, a dózisteljesítménynek, a hőmérsékletnek és az oldószereknek a hatását a polimer pórusszerkezetére. Úgy találták, hogy a 30%-os monomeroldat besugárzásakor, 15 kGy-nél nagyobb dózis esetében a polimerizáció teljesen végbement. A *monomer koncentrációjának* növelésével a monolit pórusmérete csökken, nagy dózissal (a keresztkötések száma nagyobb, a váz merevbb) és kis dózisteljesítménynél kis pórusú polimereket lehet előállítani. Nagy *hőmérsékleten* (40-50°C) nagyobb pórusszerkezetű mintákat kaptak. Az *oldószerek* hatása volt a legszembetűnőbb: az alkoholokkal (metanol, etanol, terc-butanol, „makropórus képző” oldószerek), nagy pórusú mintákat, míg olyan oldószerekkel mint az acetone, tetrahidrofuran, etilpropionát vagy dioxán, („mikropórus képző” oldószerek) nagyon kis pórusméretű monolitok keletkeztek. A nagy eltérést a monomer jobb oldódásával magyarázták az adott oldószerben.

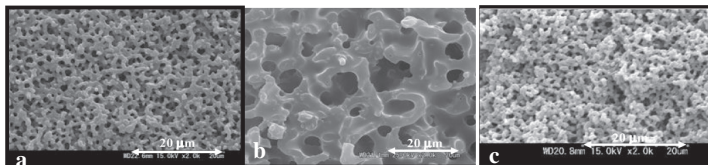
2.4.4. Egyéb előállítási módszerek

Monolitokat elő lehet állítani a következő módszerekkel is: elektronsugárral aktivált szabadgyökös polimerizációval, poliaddícióval vagy polikondenzációval.

Bandari és tsai. metakrilát alapú monolitokat állítottak elő *elektronsugarak*⁴ segítségével [20,21]. A polimerizációs keverék összetételének változtatásával a kapott pórusos rendszerek átlagos pórusmérete 270-750 nm között változott. Impulzusos besugárzást alkalmazva a teljes átalakításhoz szükséges dózis hosszabb időn keresztül nyelethető el a mintában, a gyökök is hosszabb időn keresztül hozhatók létre. Így a folyamatos hőelvezetés miatt akár 7 cm belső átmérőjű, térben homogén pórusszerkezetű monolitok is egyszerűen készíthetők. Ezeket a tölteteket proteinek elválasztására és katalizátorként alkalmazták [20].

⁴ A részecskegyorsítással kapott sugárzás előnye az izotópokból származó sugárzással szemben az, hogy széles energiatarományban állítható elő ion-, elektron- vagy pozitron nyaláb, a dózisteljesítmény nagyságrendekkel nagyobb lehet az izotópsugárzáshoz képest, valamint a kibocsátott sugárzás bármikor leállítható, a gyorsítóberendezés kikapcsolásával a sugárzás azonnal megszűnik.

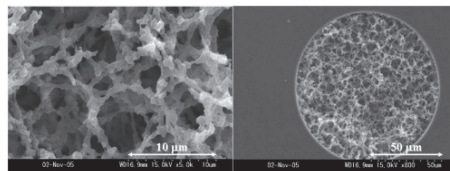
Tsujioka és munkatársai egyszerű *poliaddícióval*⁵ készítették monolitot polietilén-glikolból (PEG) és 4,4-metilén-bis(ciklohexilamin)-ból [22]. A különböző tömegű PEG polimerekből készített monolitoknál a polimerizáció során a hőmérséklet befolyásolta a pórusméretet és a polimer váz struktúráját (3.ábra). A PEG kisebb tömege ($M_w=150$), a nagyobb polimerizációs hőmérséklet ($T=160^\circ\text{C}$), a pórusméretet növekedését eredményezte (2,5 μm -ról 4 μm -re).



3. ábra: PEG monolitok SEM felvételei: (a) PEG ($M_w=200$), $T=120^\circ\text{C}$; (b) PEG ($M_w=150$); $T=160^\circ\text{C}$; (c) PEG ($M_w=300$); $T=80^\circ\text{C}$ [22]

Nguey és Irgum – „olaj a vízben” emulziós folyamattal epoxi csoportot tartalmazó monomerekből (pl. 1,4-butándiol-diglicidil-éter és bisfenol-A-diglicidil-éter) és diamin típusú oldószerekben (pl. 1,6-diamino-hexán) állítottak elő monolitokat [54]. Az így kapott makropórusos monolitok fajlagos felülete kisebb volt $2\text{ m}^2/\text{g}$ -nál. Mivel a váz nem bizonyult elég merevnek, az ilyen anyagok szilárdfázisú extrakciónál alkalmazhatók, HPLC kolonnaként viszont már nem.

Hosoya és tsai. *polikondenzációval*⁶ állítottak elő monolitot [23]. Kondenzációs reakció segítségével a monomert tris(2,3-epoxi-propil)-izocianurat és királis aminokból építették fel. Az így kapott rendszerek csak makropórusos csatornákat tartalmaztak, mikro és mezopórusok nélkül (4. ábra), a pórusfelszín $2,7\text{ m}^2/\text{g}$ volt. A monoliton kiváló hatékonyságot értek el különböző alkilbenzolok elválasztásakor.



4. ábra: Polikondenzációval készített monolit SEM képe [23].

⁵ A poliaddíció során a monomer(ek)ből melléktermék nélkül makromolekulájú anyag keletkezik.

⁶ A polikondenzációs reakció során egyes monomerekből kismolekulájú melléktermék (például víz vagy metanol) kilépésével alakulhat ki a makromolekulából álló végtermék.

2.5. A monolitok felhasználási területei

A makropórusos polimerek számos alkalmazása lehetséges, mind általános, mind egyedi célokra. A monolitok felhasználása a folyadékkromatográfiás iparágban indult jelentős fejlődésnek és már a kereskedelemben is kaphatók monolit kolonnák, mint a BIA separation (CIM disk Monolithic Columns) vagy az ISCO (Swift monolithis columns) kolonnák [55]. A kromatográfiás kolonnákban való felhasználás tekintetében a legszélesebb körben vizsgáltak a hidrofíli/hidrofób, affinitás, méretkizárásos és ioncserélős monolitokat. A makropórusos polimereket más analitikai célokra is fel lehet használni, mint például adszorbensként, hordozóként, összetett szintézisekben, szilárd fázisú reagensként, enzim hordozójaként vagy a lab-on-chip technikákban [32,56,57]. A következőkben a monolitok fontosabb alkalmazási területeit mutatom be.

Monolitok, mint bioreaktorok: mivel a monolitok lehetővé teszik a mozgó fázis gyors áramlását a pórusokon keresztül, a tömegtranszport nagy. Így ezek az anyagok jó teljesítményt nyújthatnak a biokatalizátorokat megkötő anyagok hordozóiként. Enzimek megkötése szilárd hordozóra nagyon előnyös, mert lehetővé teszi a biokatalizátorok többszöri felhasználását és a termék elkülönítését, ha az enzimek reakció végbement. A makropórusos gyöngyökön és a poli(glicidil-metakrilát-ko-etilén-dimetakrilát) [58] és poli(vinil-4,4-dimetilazlaktón-ko-metilén-biszakrilamid) [59] monolit hordozókon megkötött tripszin enzim aktivitása mindig nagyobb bizonyult a monolitokon, mint a gyöngyökön. Ez a hatékony tömegátvitel miatt még nagy áramlási sebességeknél is teljesült.

Monolitok felhasználása szilárd fázisú detektálásnál: a peroxioxalát kemilumineszcenciája a hidrogén-peroxid kimutatásának egyik leghatékonyabb módja [60]. Poli(glicidil-metakrilát-ko-trimetilolpropán-trimetakrilát) monolit kolonnában a monolit hordozóra megkötött 3-amino-fluorantén kétszer akkora fényhozamot mutatott, mint a módosított 50 µm-es gyöngyökkel töltött reaktor [61].

Monolitok felhasználása szilárd fázisú extrakciónál (SPE)⁷: A szilárd fázisú extrakciós eszközöknél a nem pórusos mátrixba ágyazott vagy két lap közé szorított szorbens szemcsék a legelterjedtebbek, mert egyszerűen integrálhatók a különböző automatizált rendszerekbe [40]. A monolitok ideális megoldást jelenthetnek ezen a téren is, hiszen bármilyen alakban előállíthatók, feltéve, hogy a felületük elég nagy a szükséges

⁷ ez az extrakciós módszer folyadék halmazállapotú minták, azaz oldott mintakomponensek kinyerésére alkalmazható izolálással, a zavaró komponensek eltávolításával.

fizikai adszorpció biztosításához. Nagy áteresztőképességű, 400 m²/g felszínnel rendelkező monolitokat állítottak elő divinil-benzol polimerizációjával. Az anyag szorpciós kapacitása 23 mg/g volt 2-nitrofenolra 10 cm/perc áramlási sebességnél, ami jelenleg a kisebb teljesítményű SPE lemezek kapacitásának felel meg. Ugyanakkor az anyag kiváló tömegátviteli tulajdonsága 300 cm/perc áramlási sebességnél is elfogadható, 2,6 mg/g kapacitást mutatott [62].

Monolitok, mint folyadék-kapuk és -szelepek: A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) a hőérzékeny polimerek egyik példája, melynek kritikus duzzadási hőmérséklete 32 °C (lásd 4.3.3. rész). Az ilyen típusú polimereket számos helyen felhasználják, például gyógyszervizsgáló rendszerekben, polimerek töményítésében és bioreaktorokban. A PNIPAAm-nál kimutatott hőmérsékletváltozás hatására fellépő térfogatváltozás a monolitokban is felhasználható a folyadékáram szabályozására. A kritikus hőmérséklet alatt a PNIPAAm láncai nyújtott konfigurációt vesznek fel, így kitöltik a monolit pórusait és gátolják a folyadékáramlást, de 32 °C fölött ezek a láncok összezsugorodnak és már nem torlaszolják el a pórusokat, ami a folyadékáram növekedésével jól ellenőrizhető. A póruseltömődés mértéke az ojtás során használt keresztkötő monomerek (metilén-biszakrilamid) hozzáadásával befolyásolható. Már 1 % keresztkötő mennyisége is meggátolja a pórus teljes eltömítését, így a monolit kapuként dolgozik, csak lecsökkenti az áramlási sebességet válaszul a hőmérséklet változásra [63]. Másik lehetőség a folyadék zsilipszerű áramoltatására a metakrilsav ojtása glicidil metakrilát felületre. A pH érzékennyé tett felület segítségével proteinkeverék és benzol homologok elválasztását végezték el [64].

Molekulafelismerés [65]: Adott hordozón áthaladó molekulák tekintetében nagy szelektivitással rendelkező anyagokat lehet előállítani a molekula-lenyomat (imprinting) technológia felhasználásával. Itt a polimerizáció első lépésében a monomereket és a keresztkötőket a sablonmolekulával együtt polimerizálják. A sablonmolekulát később kivonják a polimerből, így kémiai kölcsönhatásra alkalmas funkciók csoportokat tartalmazó lenyomatot hagynak hátra a polimer vázban. A lenyomat alakja és a funkcionális csoport elrendezése komplementer a sablonmolekula szerkezetével. Matsui és társai [66] a technológiát akrilsav és etilén-dimetakrilát felhasználásával alkalmazták, és diamino-naftalén valamint fenil-alanin-anilid enantiomerek izomereinek elkülönítésével kimutatták ezen anyagok molekula-felismerő képességeit. Szilícium kapillárisban előállított pórusos polimereket pedig sikeresen alkalmaztak pentamidin és benzamidin szelektív elektroforézis elkülönítésére [67].

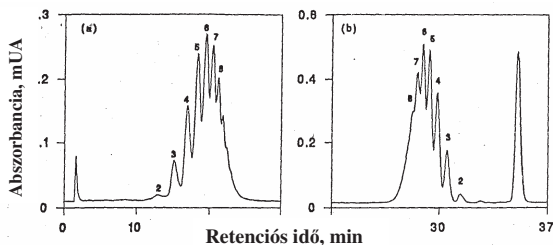
On-chip elválasztások: Bár a monolit anyagok teljesítménye a kapilláris kromatográfiában is ígéretes, a technológia igazi előnyét a miniaturizált elválasztórendszerekben való alkalmazásuk jelenti. Több csoport is beszámolt elektroforetikus on-chip elválasztásról, amelyben a nyitott csatornában a töltött molekulák elektromos tér hatására fellépő migrációját használták ki [68-70]. Ugyanakkor csak néhány esetben számoltak be semleges molekulák ténylegesen kromatográfiás on-chip elválasztásáról [71,72]. Az „álló” fázist minden esetben a csatornák felületmódosított vagy mikro-megmunkálással készült fala jelentették, és nem a tényleges töltetek. Az oldat egyszerű bejuttathatósága és a pórusos monolit szerkezete, helyben történő kialakítása vonzó alternatívát jelentenek ezen a területen. Az eljárás további finomítása fotoiniciációval, valamint maszkok és speciális polimerizációs keverékek alkalmazásával összetettebb chip-alapú rendszerek előállítását tehetik lehetővé, egyszerűen szabályozható téreloszlással, méretekkel és a felület kémiai tulajdonságaival, amelyeket számos célra alkalmazni lehet.

Folyadékkromatográfiás felhasználás [37,73]: A monolitok használata folyadékkromatográfiás töltetként hatékonyságuk és hidrodinamikai tulajdonságaik miatt más megközelítést igényel, mint a töltött (hagyományos) kolonnák. A pórusos polimer monolitok bimodális pórusméret-eloszlással rendelkező rendszerek, ahol a kisebb (mezo)pórusok biztosítják a felszín az elérni kívánt kölcsönhatáshoz, míg a nagyobb (makro)pórusok – melyek csatornák hálózatát alkotják a polimerben – biztosítják a nagy átfolyási sebességet kis nyomáson. Az ilyen monolitok használata kolonna töltetként a következő előnyökkel jár: *nagyobb sebesség, nagyobb kapacitás, jobb felbontás*. Ezen felül a kolonna töltésével járó nehézségek is elkerülhetők (gyöngyök sérülése a töltés során), mivel a monolitokat „in-situ” módon állítják elő egy lépésben, a kolonna belsejében.

A fordított fázisú technikában hidrofób felületű poli(sztírol-ko-divinil-benzol) monolitot használnak. Ezt alkalmazzák például a rövid peptid molekulák előállításánál, valamint tisztasági fokának ellenőrzésével a gyógyszeriparban. Kimutatták, hogy monolit kolonnában az ilyen elválasztások a jobb tömegtranszport miatt jelentősen gyorsabban mennek végbe, mint a töltött gyöngy kolonnákban [34]. Pórusos C18-as szilica alapú monolitoknál pedig az inzulin kimosását érték el jó hatásokkal [74].

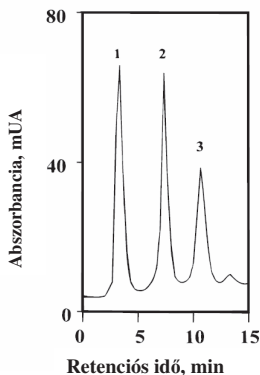
Petro és munkatársai a monolitok *méretkizárásos kromatográfiában* (SEC) való alkalmazása során polisztírol keverék szétválasztását hasonlították össze egy forgalomban lévő méretkizárásos kolonnán (PL gél) és egy poli(sztírol-ko-divinil-benzol) monolit kolonnán (5. ábra). Kimutatták, hogy a monolit kolonnák nagyobb áramlási sebességek

használatát teszik lehetővé (nagyobb terhelést bírnak, mint a C18-as kolonnák), így gyorsabb az elválasztás [75]



5. ábra: Sztírol oligomerek elválasztása fordított fázisú poli(sztírol-ko-divinil-benzol) (a) és méretkizárási PL gél (b) kromatográfiával [75].

Az *ioncserés technikában* való felhasználás egyik példája a poli(glicidil-metakrilát-ko-etilén-dimetakrilát) monolit kolonna, amelyben az epoxi csoportokat reagáltatják olyan vegyületekkel, amelyek ioncserélő kölcsönhatásra képesek. Ilyen például a mioglobín, konalbumin és tripszin inhibitorok elválasztása dietilamin kolonnán (6. ábra) [11,76-78].



6. ábra: Mioglobín (1), konalbumin (2) és tripszin inhibitor (3) elválasztása poli(glicidil-metakrilát-ko-etilén-dimetakrilát) monolit kolonnán ioncserés módszerrel [34].

A *kapilláris elektro-kromatográfiás (CEC)* [79] elválasztás általában C18 módosított szilícium gyöngyökkel töltött kapilláris kolonnákkal történik, elektrooszmózisos áramlás segítségével. A technika komoly hátránya a gyöngyök betöltése a kis átmérőjű csövekbe. Ennek kiküszöbölésére alkalmas a monolit, mivel azt a kolonna belsejében lehet előállítani.

Elektrokromatográfiában használható kolonnát állítottak elő etilén-dimetakrilát, butil-metakrilát és 2-(akrilamido)-2-metil-1-propánszulfonsav (AMPS) egyszerű kopolimerizációjával pórusképző oldószer jelenlétében [80-82]. A pórusok tulajdonságainak pontos szabályozásával a kapilláris optimális tulajdonságai könnyen szabályozhatók. A kolonnán kilencféle benzolszármazékot választottak el 6 perc alatt.

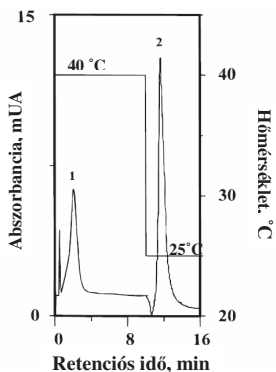
Affinitás kromatográfia a monolitok egyik új alkalmazási területe [83]. A megfelelő mechanikai stabilitást, átfolyási sebességet és nagy felületet biztosító monolitokkal kiküszöbölhetők a vékony membránok hátrányos tulajdonságai. Akár vékony kapillárisokban is [84] „in situ” előállítható pórusos polimerek a ligandumok megkötése után azonnal készen állnak a felhasználásra. Affinitás kromatográfias célra sikeresen alkalmaztak polimetakrilát monolitokat protein A [84,85] és lecitin [86] ligandumokkal glükoproteinek, glükokonjugátok és hIgG elválasztására.

A *hidrofób kölcsönhatású* kromatográfia (HIC) a proteinek elválasztásának másik módja. A HIC a proteinek hidrofób részeinek és az elválasztó közeg hidrofób ligandumjainak (rövid alkilcsoportok vagy fenilcsoportok) kölcsönhatásán alapul. Az akrilamid és metilén-biszakrilamid kolonnában a hidrofób kölcsönhatás felerősítését butil-metakrilát hozzáadásával (kopolimerizációjával) érték el [87,88]. Ennek a kolonnának egyetlen hátránya a jó reprodukálhatóság biztosítása, mivel a kolonna puffrelése időt igényel. Ezért egy másik hidrofób tulajdonságú kromatográfias töltetet fejlesztettek ki, amelynek felületi polaritása a proteinek elválasztásához termikus úton változtatható. A monolit felületére ojtott PNIPAAm láncai hőmérséklet hatására nemcsak az áramlást, de a felület kémiai tulajdonságait is meg tudják változtatni (LCST⁸ alatt hidrophil, LCST felett hidrofób). Egy ilyen kolonnával végzett elválasztás látható a 7. ábrán, ahol a karbon-anhidráz és tripszin inhibitor izokratikus⁹ elválasztását végezték el [63]. Először az ojtott monolitot 40°C melegítették, majd injektálták a két protein keverékét. A hidrophil karbon-anhidráz kimosódott, míg a hidrofób tripszin inhibitor még 10 perc elteltével sem eluálódott a kolonnából. Ha a kolonna hőmérsékletét 25°C alá csökkentik a kimosódás azonnal megtörtént.

Polimer monolitok mint gázkromatográfias töltetek [87]: A 70-es évek végén többen is kísérleteztek monolit-szerű gázkromatográfias kolonnák előállításával úgy, hogy nyitott pórusú habokat töltöttek nagy átmérőjű üvegsövekbe. Ezeknek a kolonnáknak rossz volt az elválasztási határfoka, és a habok korlátozott kapacitással rendelkeztek.

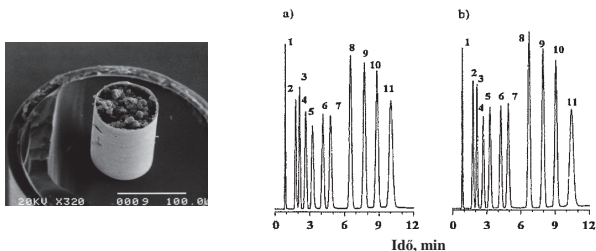
⁸ LCST-(lower critical solution temperature) alsó kritikus oldódási hőmérséklet

⁹ Izokratikus elválasztás: a mozgó fázis összetétele állandó



7. ábra: Karbon anhidráz (1) és tripszin inhibitor (2) izokratikus elválasztása poli(N-izopropil-lakrilamid-ko-metilén-biszakrilamid ojtásával felületmódosított pórusos poli(glicidil-metakrilát-ko-etilén-dimetakrilát) monolit kolonnán [63].

Később polimerizált nyitott csőszerű polimer réteggel (PLOT) kísérleteztek [88-90]. Poli(divinil-benzol) monolit példáján (8. ábra) mutatták be először [91], hogy a merev pórusos polimerek a gázkromatográfiában is felhasználhatók. A pórusos anyagban 380 °C-ig semmilyen kárt nem okozott a hőhatás, a vizsgálat azt is kimutatta, hogy ez az anyag a gázkromatográfiában 300 °C-ig folyamatosan, 350 °C-ig pedig szakaszosan használható. A monolitos gázkromatográfiás kolonna előnyei az egyszerű, egylépéses, „in situ” előállítás, valamint, a hagyományos töltött kolonnákkal ellentétben a kolonna hossza vágással egyszerűen módosítható. Emellett a felület kémiai tulajdonságainak módosítása révén az anyag polaritása és a szelektivitás is széles tartományban változtatható.



8. ábra: Poly(divinil-benzol) kapilláris kolonna SEM felvétele (bal oldalt) [89]. Jobb oldalon a) 100, b) 320 μm –es átmérőjű monolit kolonna elválasztása. Anyagok: metanol (1), etanol (2), acetonitril (3), aceton (4), 1-propanol (5), metil-etil-ke-ton (6), 1-butanol (7), toluol (8), etil-benzol (9), propil-benzol (10), butil-benzol(11) [89].

A polimer monolitok előnyei közt szerepel a könnyű előállítás, a kémiai tulajdonságainak sokoldalúsága, jó elválasztóképességük a biológiai és szintetikus molekulák esetében. A gyors elválasztás miatt ezek a rendszerek felhasználhatók az iparban folyamatellenőrzésre, gyors diagnosztikára, szenzorokhoz és sok más feladat elvégzéséhez.

3. Minták előállítása, vizsgálati módszerek

A munkám során alkalmazott kémiai anyagokat a 2-4 táblázatokban tüntettem fel, a fontosabb jellemzőikkel együtt. Részletesen ismertetem a monolitikok előállítási körülményeit, a használt mérőműszereket, és azok működési elvét.

3.1. Kísérleti anyagok

A munkám során a 2. táblázatban szereplő monomereket használtam fel, az oldószerek a 3. a kromatográfiás elválsztáshoz használt anyagok pedig a 4. táblázatban vannak összefoglalva.

2. táblázat: A monolitikok előállítása során használt monomerek

Név	Szállító	Szerkezeti képlet	Összegképlet	M	Rövidítés
dietylénglikol-dimetakrilát	Aldrich		$C_{12}H_{18}O_5$	242,27	DEGDM
2-hidroxietyl-akrilát	SP ²		$C_5H_8O_3$	116,1	HEA
glicidil-metakrilát	Aldrich		$C_7H_{10}O_3$	142,15	GMA
butil-metakrilát	Aldrich		$C_8H_{14}O_2$	142,2	BMA
N-izopropil-akrilamid	Monomer-Polymer & Dajac Labs		$C_6H_{11}NO$	113,16	NIPAAm
dietilamin	Aldrich		$C_4H_{10}NH$	73,14	DEA

3. táblázat: A monolitikok előállítása során használt oldószerek

Név	Szállító	Összegképlet	M	Rövidítés
metanol	AnalityCals, Carlo Erba	CH_4O	32,04	MetOH
etanol	Reanal	C_2H_6O	46,07	EtOH
2-propanol	Merck	C_3H_8O	60,08	ProH
terc-butanol	Merck	$C_4H_{10}O$	74,14	ButOH
acetonitril	AnalityCals, Carlo Erba	C_2H_3N	41,05	Acnit.
aceton	Reanal	C_3H_6O	58,08	Ac.
etilacetát	Reanal	$C_4H_8O_2$	88,11	Etilac.
tetrahidrofurán	Reanal	C_4H_8O	72,11	THF

4. táblázat: A kromatográfiás elválasztás során használt anyagok

Név	Szállító	Összegképlet	M	Rövidítés
fenil-alanin	Reanal	$C_9H_{11}NO_2$	165,19	Phe
tirozin	Reanal	$C_9H_{11}NO_3$	181,19	Tyr
triptofán	Reanal	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204,23	Trp
hisztidin	Reanal	$C_6H_9N_3O_2$	155,16	His
humán szérum albumin	Reanal	fehérje		HSA

A vegyszereket további tisztítás nélkül használtam fel. A kísérletek során ioncserélővel előállított vizet alkalmaztam (Elga, Option 4).

3.2. A minták előállítása

A 25 mm hosszú és 4 mm átmérőjű **teflon csöveket**, műanyag tasakokba helyeztem, két cső/tasak (9. ábra), amelyeket DEGDMA oldattal töltöttem fel és még a lezárás előtt nitrogén átbuborékolatásával oxigénmentesítettem.



9. ábra: Teflon csövek feltöltés előtt (bal oldali kép) és a besugárzás után (jobb oldali kép)

^{60}Co γ sugárforrással végeztem a gyökös polimerizációt. Kezdetben a csöveket függőlegesen is és vízszintesen is besugároztam. Mivel a kétféle helyzetben besugárzott minták között nem volt különbség a későbbiekben a minták függőleges besugárzással készültek. A besugárzás után a teflon csöveket kívülről megtisztítottam a fölösleges polimerektől és közvetlenül használtam a fluxus és SEM mérésekhez.

A **nitrogén adszorpció**s és a **higany porozimetriás** mérésekhez használt minták az előbb bemutatott módszerrel készültek annyi különbséggel, hogy a monomer/oldószer keveréket nem töltöttem teflon csövekbe.

A **konverzió** méréséhez előállított monolit minták Eppendorf csövekben készültek. A monomer és oldószer tömegét mértem a besugárás előtt. A mintákat a besugárzás után centrifugáltam és az előállítás során használt oldószerrel háromszor átmostam azért, hogy az elreagálatlan monomerektől megtisztítsam. A tiszta mintákat 50 °C-on szárítottam 2 héten át. Az így kapott mintákon ismételt tömegmérést végezve megkaphatjuk, hogy a monomer hány százaléká alakul át polimerré.

A konverzió számítása:

$$\text{Konverzió (\%)} = \frac{W_D}{W_0} * 100 \quad \% \quad (21)$$

W_0 – a kiinduló monomer tömege; W_D – D dózissal besugárzott minta tömege

A **LC tölteteket** 128 mm hosszú és 4 mm átmérőjű rozsdamentes acél kromatográfiás kolonnában készítettem el. A felhasználás előtt a kolonnákat megtisztítottam. A kolonna egyik végét lezártam, a másik oldalról a monomer oldattal feltöltöttem majd ezt az oldalt is lezártam, és besugároztam. A besugárzást követően a kolonnát csatlakoztattam a kromatográfiás készülékhez, szabályos kolonna illesztéseket használva, majd különböző mesterségesen összeállított elegyek elválasztásával kísérleteztem.

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. A fluxus és az átfolyási sebesség mérése

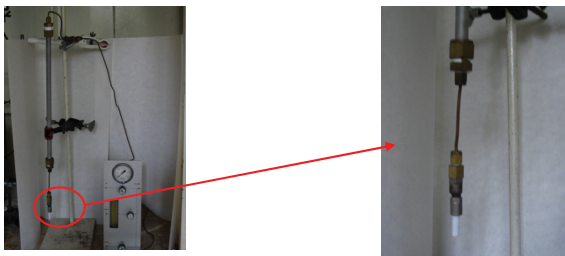
A méréséhez használt rendszer: kromatográfiás szivattyú (Liquochrom Model 2010, LMIM, Magyarország) amelyhez a teflon csöveket szabványos kromatográfiás csatlakozókkal kötöttem össze (10. ábra). A szivattyút egy nitrogén gázpalackhoz csatlakoztattam, mivel a folyadék áramlását a kolonnában a gáz túlnyomása szolgáltatta. Az átfolyási sebesség meghatározásához a kromatográfiában gyakran használt acetonnitril eluent használva mértem az időegység alatt átfolyt folyadékmennyiséget keresztmetszetre vonatkoztatva (fluxus).

A *fluxust* a következő módon számoltam:

$$v = \frac{V}{t \times r^2 \pi} \quad (22)$$

v – fluxus [ml/perc mm²], V – adott idő alatt átfolyt anyag mennyiség [ml], t – idő [perc], r – a teflon cső sugara [mm].

A mérés során a folyadék (acetonnitril) áramlási sebességét a gáznyomás változtatásával szabályoztam, a nyomást 0,05 – 0,2 MPa tartományban változtattam. A mintákat száraz állapotban és metanolban való áztatás után is megmértem. Egy-egy mintán három párhuzamos mérést végeztem, azok eredményeit átlagoltam.



10. ábra: Liqueochrom Model 2010, LMIM, Magyarország (bal oldali képen a szivattyú látható a gáz nyomásmérővel, jobb oldali képen a szivattyúhoz csatlakoztatott teflon cső).

Az *átfolyási sebesség* méréséhez használt rendszer: Jasco típusú folyadékkromatográfiás rendszer, amelyet a későbbiekben ismertetek. A nyomás – átfolyási sebesség görbék felvétele úgy történt, hogy állandó átfolyási sebesség mellett mértem a nyomást, majd az átfolyási sebességet a nyomás függvényében ábrázoltam.

3.3.2. Morfológiai vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) mérésekhez a mintákat teflon csőből kivágott 1 mm vastag anyagból készítettem (JEOL JSM 5600 LV, 11. ábra). A mintákat besugárzás után száradni hagytam, majd vékony platina-palládium vagy arany réteget választottam le a felületre porlasztásos módszerrel JEOL JFC1 300AutoFine Coater berendezés alkalmazásával.

A felvételek körülményei: feszültség 25 kV; munka távolság 20 mm; felbontás 5 nm; vákuum automatikus (10^{-4} Pa nagyságrendű), nagyítás 1000, 2000, 5000, 10000 – szeres, de az értekezésben csak az 5000 – szeres nagyítások szerepelnek.



11. ábra: JEOL JSM 5600 LV.

3.3.3. Pórusos tulajdonságok meghatározása

A monolitok pórusos tulajdonságait higanyos porozimetriával és a nitrogén adszorpciós mérésekkel határoztuk meg, melyek nagy előnye, hogy alkalmasak a porozitás és a pórusméreteloszlás egy lépésben történő meghatározására. A két módszer elve

különböző és jelentősen eltér a meghatározható pórusmérettartomány is. A nitrogén adszorpció elsősorban a mikro- és mezopórusok, míg a higanyos porozimetria a mezo- és makropórusok megfigyelését teszi lehetővé. A pórusméret eloszlásokat *higany poroziméterrel*, Department of Chemistry, University of California, Berkeley (Autopore III 9400, 12. ábra) és a Pannon Egyetemen mérték (Carlo Erba, 70 típusú) az általam elkészített mintákon.

A berendezés működési elve azon alapszik, hogy a higany behatolóképesége a kapillárisokba függ a kapilláris átmérőjétől. Légköri nyomáson a higany nem képes $7 \cdot 10^{-4}$ cm-nél kisebb átmérőjű pórusokba behatolni a felületi feszültsége miatt. Ahhoz, hogy kisebb méretű pórusokba is bejuttasson, külső erőt (nagyobb nyomást) kell alkalmaznunk.



Ha ismerjük az éppen alkalmazott nyomást és meg tudjuk mérni, hogy mennyi higany került be ennek hatására a pórusokba, kiszámítható, hogy mekkora az ilyen méretű pórusok aránya a mintában [92].

Azok a pórusok mérhetőek, amelyek nyitottak a minta felszínére. A mintát a mérés előtt kiszáritják és gáztalanítják. Ez a mérési módszer 7,5 nm – 7500 nm közötti pórusok méréséhez alkalmazható.

12. ábra: Autopore III 9400

A higany porozimétriás mérések eredményeit a Washbur egyenlet alapján értékelik:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \Theta \quad (23)$$

ΔP – a higany nyomás különbsége (N/m^2),

r – a pórus sugara,

γ – higany felületi feszültsége (480 mN/m)

Θ – határszög folyadék és szilárd fázis között (140°)

A pórus felszínét (S):
$$S = \frac{1}{\gamma |\cos \Theta|} \int_0^{V_{\text{tot}}} p dV$$
 képlettel számolták.

V_{tot} a pórus térfogat.

Az átlagos pórus átmérő :
$$d_{\text{átlag}} = 4 \frac{V_{\text{tot}}}{S} \quad (24)$$

A mérésről részletesebben a 8. mellékletben lehet olvasni.

A mérési módszer hátránya:

- az értékeléshez állandó felületi feszültség és határszög értékeket használnak, de ezek a mérés során változhatnak
- a módszer túlbecsli a kis pórusok arányát
- nagy nyomásoknál a minta és a benne lévő pórusok is összepréselődhetnek, ami a kis és közepes méretű pórusok arányának megnövekedéseként jelentkezik a pórusméret eloszlásban.

A *gázadszorpció*s vizsgálatokat Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetemen (Quantachrome Autosorb-1, 13. ábra), Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen és a Pannon Egyetemen (Micromeritics, ASAP 2000) készítettük. Ezekhez a mérésekhez is külön mintákat készítettem, a vizsgálatokhoz minimálisan 1 g anyagra volt szükség. A mintákat tasakokban – teflon csöveket elhagyva –, tehát csak a monomer és oldószer keverékeket besugározva készítettem el. Mérés előtt ezeket a mintákat is száradni hagytam 2 hétig 50 °C-on. A térfogatos adszorpció mérése során, állandó hőmérsékleten ismert térfogatú és nyomású gázt bocsátanak az adszorbensre. A reprodukálhatóság



feltétele, hogy az adszorbens felületéről a szennyező gázokat és gőzöket melegítéssel, valamint tartós vákuumozással eltávolítsák (0-300°C, 10⁻² mbar nyomás). A szívátás ideje és a hevítés hőfoka az adszorbens anyagi minőségétől és szerkezetétől függ (a mi esetünkben ez 40°C-on 24 órán át tartott). Az adszorbeált gáz nitrogén volt, az adszorpciót a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) vizsgáltuk.

13. ábra: Quantachrome Autosorb-1

A fajlagos felület számítása a Brunauer – Emmett – Teller modell (BET) alapján történt az adszorpció ág adatainak felhasználásával [94]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (25)$$

V – az adszorbeált gáz térfogata standard hőmérsékleten és nyomáson (cm³/g)

V_m – adszorbeált gáztérfogat egymolekulás borítottság esetén (cm³/g)

P_0 – telítési nyomás (Pa); P – adszorpció egyensúlyi nyomás (Pa)

C – adszorpciós állandó, dimenzió nélküli állandó, amely a pormintán adszorbeált gázadszorpciós entalpiájával függ össze

Ezután a következő összefüggésből számolt értéket, $\frac{P}{V(p_0 - P)}$ azaz a BET-értéket - az 1.

egyenletnek megfelelően - P/P_0 függvényében ábrázoljuk. Ennek a függvénynek általában egyenest kell adnia a relatív nyomás 0,05 és 0,3 közti tartományában. Az adatokat abban az esetben tekinthetjük elfogadhatónak, ha a lineáris regresszió korrelációs együtthatója (r) legalább 0,9975, azaz r^2 értéke legalább 0,995. A kapott egyenesből lineáris regressziós analízissel kiszámíthatjuk az egyenes meredekségét $[(C - 1)/V_m C]$ és tengelymetszetét $[1/V_m C]$. Ezen értékekből V_m -et az $1/(\text{meredekség} + \text{tengelymetszet})$, C -t a $(\text{meredekség}/\text{tengelymetszet}) + 1$ kifejezésből számoljuk ki. Az így meghatározott V_m -ből a fajlagos felületet (S_{BET}) az alábbi összefüggés alapján $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ -ban kapjuk meg:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_{\text{av}} a_m}{m V_L} \quad (26)$$

N_{av} – Avogadro állandó ($6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m – a nitrogén molekula felületigénye ($0,162 \text{ nm}^2$)

m – minta tömege (g)

V_L – a nitrogén gáz moláris térfogata (22414 cm^3 , 20°C)

A mérésről részletesebben a 8. mellékletben lehet olvasni.

A gázadszorpciós izoterma adszorpciós ágából a pórusméret eloszlást Barret, Joyner és Halenda módszerével számítottuk [24], az értékelést NOVA WIN program segítette. Ez a mérési módszer a 1,7 – 300 nm közötti pórusok mérésére alkalmazható.

A mérési módszer hátrányai:

- a mérés időigényes
- csak nyílt pórusokat lehet vizsgálni
- a pórusméret eloszlásban hengeres pórusgeometriát feltételeznek
- a mérési hőmérséklet (77 K) károsíthatja a mintát.

Ez a két módszert teljesen lefedi a teljes mikro és makro pórus tartományt, ami monolitok pórusaira jellemző.

3.3.4. Folyadék kromatográfia

A monolitokat elsősorban folyadékkromatográfias kolonnaként használják (mikro LC illetve HPLC formában). Az általam alkalmazott berendezés egy diódasoros detektorral felszerelt HPLC volt, ahol 190-800 nm között akár 0,01 s időközönként felvehető a teljes elnyelési spektrum, ezáltal minden összetevő abszorbianciája az elnyelési maximumán mérhető (Jasco MD-2015 Plus és a szivattyú Jasco PU-2089 Plus, 14. ábra).

A kromatográfiában alkalmazott monolitok esetében nagyon fontos szempont, hogy a töltet használatakor milyen nyomásig lehet a rendszert terhelni. A nagy nyomás a pórusok méretét megváltoztathatja és/vagy deformálhatja. A kolonnák tölteteinek megfelelő szilárdsággal kell rendelkezni ahhoz, hogy a mérések eredményei nagy nyomások esetében is megfeleljenek a valóságnak. A kromatográfias tölteteknél fő szempont, hogy minél kisebb nyomás mellett minél gyorsabb átfolyási sebességet biztosítsunk, mert az analízis ideje így csökkenthető. A kromatográfias elválasztás általános jellemzését és alapfogalmait a 8.1. mellékletben foglaltam össze.



14. ábra: Jasco MD-2015 Plus folyadékkromatográfia és a Jasco PU-2089 Plus szivattyú

3.3.5. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), diffúz reflektancia (DRIFT) mérése

A monolitok szerkezetvizsgálati módszere lehetséges FTIR rendszerrel (Unicam Mattson Research Series 1 (UMRS1) FTIR spectrometer, 15. ábra).

A mérést általában abszorpciós módon végezzük, azaz egy külső infravörös sugárforrás fényét vezetjük át a mintán, majd egy detektor segítségével észleljük a fényintenzitást. A molekulán belüli kötésekkel rezonáló infravörös kvantumokat az anyag elnyeli és ott az infravörös fényintenzitás csökkenését tapasztaljuk. A Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia előnye, a nagy fényerő és a jó felbontás.

A mintán közvetlenül áteresztetjük az infravörös sugarakat, túl nagy elnyelés esetén hígíthatjuk alkáli-haloid sókkal, ebből pasztillát is készíthetünk. Elemezhetjük a visszavert sugárzást is mégpedig kétféle módon: közvetlenül a visszavert sugarakat (direkt reflektancia) vagy a szórt sugárzást (diffúz reflektancia) mérjük.

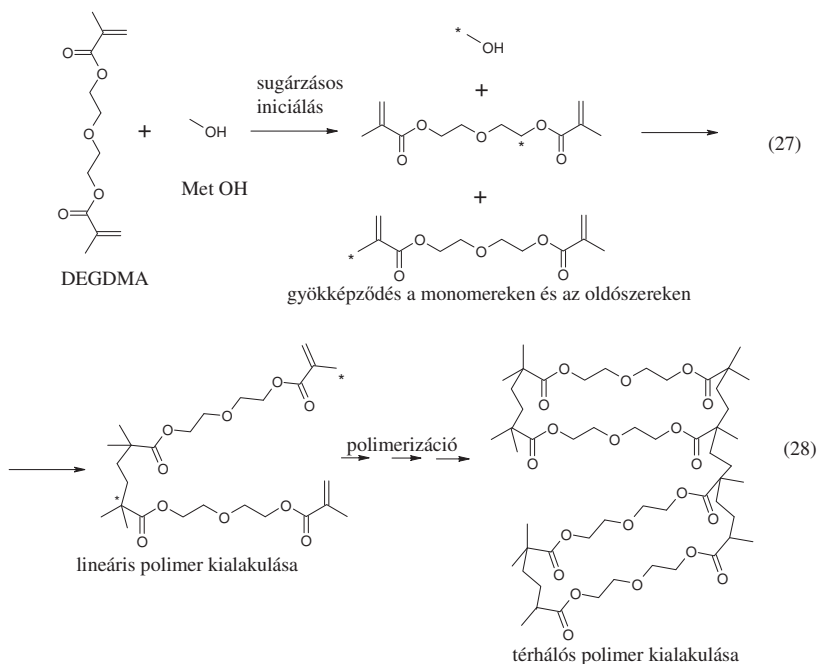
A szórt sugárzás mérésén alapuló vizsgálat (DRIFT) során, a mintatartó helyére a diffúz reflektancia feltétet tesszük. A méréshez a kis mennyiségű szilárd mintát összekeverjük KBr finom porával. A KBr ebben az infravörös fénytartományban teljesen "fehér" anyagként viselkedik, így a ráeső sugárzást hullámhossz-függetlenül veri vissza. A KBr kristályok felületén lévő mintán áthaladva a sugárzás spektrális eloszlása megváltozik. A felületről távozó szórt fényt összegyűjtjük, és a detektorhoz irányítjuk.



15. ábra: Unicam Mattson Research Series 1 (UMRS1) FTIR spectrometer

4. Mérési eredmények és azok értékelése

A polimerek képződésének alapvető követelménye, hogy a monomerek képesek legyenek kémiai reakcióra legalább két másik molekulával. Ennek a kívánalomnak számos anyag megfelel és így a reakciók széles palettája áll rendelkezésünkre. Ilyen például a metakrilátok családjába tartozó vegyület a DEGDMA, amely kétfunkciós így négy másik molekulával léphet reakcióba és emiatt polimer képzésére és térháló kialakítására egyaránt alkalmas. A polimerizáció során, a monomer mellett jelen van a kiválasztott pórusképző oldószer is. A DEGDMA monomer egyik lehetséges polimerizációja, metanol jelenlétében a következő:



A 27. egyenlet az iniciálás és gyökképződés, a 28. egyenlet a polimer váz kialakulásának lehetősége.

Amikor a monomert szerves oldószer jelenlétében sugározuk be, a képződött gyökök mind az oldószeren mind a monomeren keletkeznek. Első közelítésben homogén eloszlást mutatnak az egész oldatban [3,18,93]. Ezek a gyökök elindítják a polimerizációt úgy, hogy előbb lineáris aztán elágazó és végül térhálós molekulák keletkeznek 28. egyenlet. A DEGDMA monomer két kettőskötéssel rendelkező monomer, a polimerizáció és a térhálósodás majdnem egy időben megy végbe. A keresztkötések kialakulásakor a térhálós molekulák kicsapódnak az oldószerből. A további besugárzás hatására gyökök jönnek létre mind a kivált gömbszerű „magokon” mind az oldószerben lévő monomereken, és ezek így tovább növelik méreteiket a szomszédok összekapcsolódásával, és végül kialakítják a pórusokkal rendelkező mátrixot.

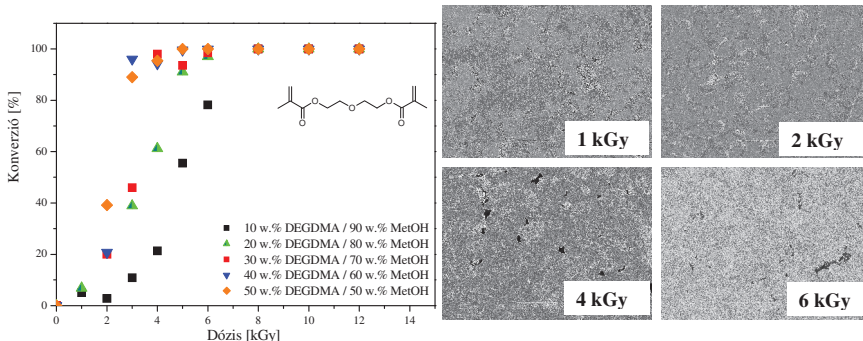
4.1. A monolitok konverziója

A sugárzással iniciált polimerizáció esetén a konverzió mérés (32. oldal) elsődleges célja az, hogy megállapítsuk, milyen dózissal kell előállítani az adott polimer rendszert. Megfelelő stabilis polimer vázhoz 100%-os konverzió szükséges, de ez sem minden esetben elégséges. Látni fogjuk, hogy a vizsgált pórusképző polimereknél 15 kGy dózissal már teljes a polimerizációs átalakulás, de ezekben az esetekben a polimer váz, még nem megfelelően merev átfolyási sebesség méréséhez. Az általunk kiválasztott dózis 30 kGy volt, mert a monolitok 3 dimenziós vázszerkezete ilyen dózis alkalmazásával már kialakul és a vizsgálatok során a pórusos szerkezet nem degradálódik jelentős mértékben. Elsőként a homopolimer, majd a kopolimer monolit rendszerek kerülnek bemutatásra.

A 16. ábra DEGDMA monomer átalakulását mutatja metanol oldószerben, 16 kGy/h dózisteljesítmény mellett. Látható, hogy a térhálósodás gyorsabban megy végbe a nagyobb koncentrációjú oldatban. Ebben az esetben a nagy koncentráció a láncnövekedéssel szemben a keresztkötés kialakítását segíti elő. A monomer teljes átalakulása térhálós polimerré 8 kGy-en már megvalósul, ami kevesebb mint egy órás besugárzást jelent, adott dózisteljesítmény esetén.

A 16. ábra jobb oldalán látható, hogy a dózis növelésével hogyan változik a polimer felülete, és milyen típusú pórusok alakulnak ki. Az 1 kGy-vel besugárzott mintán elhanyagolhatóan kevés a pórus, a váz struktúrája meghatározhatatlan és az átalakulás csak 6,8 %-os. Ez a monolit rendszer nem használható kolonna töltetként, mivel a kevés keresztkötés miatt nincs mechanikailag merev váz. A 2 kGy-es rendszerben a kialakult pórusok és a térhálósodás mértéke is nagyobb, az átalakulás már 20-39 % közötti (kivéve a 10

w.%-os mintát). A 4 és 6 kGy-vel besugárzott mintáknál már jól láthatók a pórusok, a konverzió az előbbinél 61 %, az utóbbinál már 98 %. A dózis további növelésével már 8 kGy-nél teljes az átalakulás.



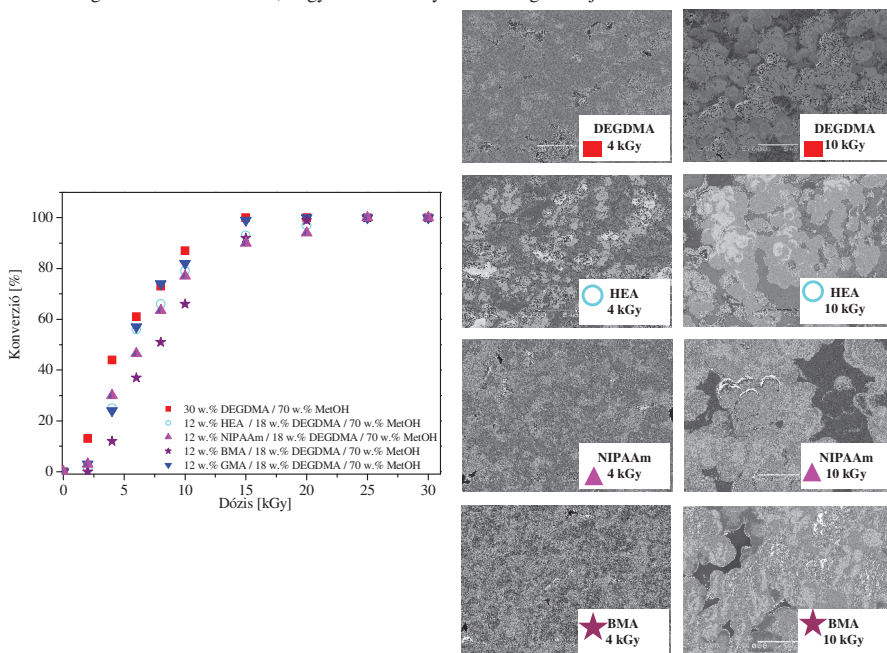
16. ábra: DEGMA monomer konverziója a dózis függvényében (bal oldali ábra); morfológia (jobb oldali ábra). 20 w.% DEGMA+80 w.% MetOH rendszeren, 25 °C-on, 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával.

A kopolimerek esetében a kisebb dózisoknál jelentős eltérés mutatkozik a 30 w.%-os DEGMA homopolimerhez képest (17. ábra). Ez az eltérés a polymerizáció lefutásában keresendő, amit számos kémiai tulajdonság együttes hatásával lehet magyarázni. Ezek a tulajdonságok az oldhatóság, viszkozitás és a polaritás. A különböző monomer/oldószer keverékek esetében ezeket az értékeket számolni és mérni is lehet (a 8.3. mellékletben bővebben a számításról).

A GMA kopolimer és a DEGMA homopolimer rendszerek 6 kGy dózis felett hasonló konverzió lefutást mutatnak. Ez a hasonlóság azzal magyarázható, hogy mindkét monomer poláris, az oldhatósági paraméterük pedig közel esik egymáshoz ($\delta_{\text{DEGMA}}=9,8\text{H}$; $\delta_{\text{GMA}}=10,2\text{H}$).

A HEA és NIPAAm kopolimerek hidrofil tulajdonságúak, de a konverzió lefutásuk csak 10 kGy felett lesz hasonló az előző kettőhöz. A BMA kopolimer hidrofób tulajdonságú és kisebb viszkozitási és oldhatósági paraméterrel ($\delta_{\text{BMA}}=8,5\text{H}$) rendelkezik mint a GMA kopolimer, ezért később polymerizálódik és később csapódik ki az oldatból. A BMA kopolimer konverziója 8 kGy-nél még csak 51 %-os, addig a GMA kopolimer már 74 %-a polymerizálódott. A kopolimerek esetében a teljes átalakulás kevesebb, mint 2 óra alatt végbemegy (20 kGy). A SEM felvételeknél a kis dózissal készített minták már rendelkeznek

kis méretű pórusokkal, de ahogy a homopolimereknél, itt is a vázszerkezet még nem megfelelően szilárd ahhoz, hogy azokon átfolyási sebességet mérjünk.



17. ábra: Monolitok konverziója a dózis függvényében (bal oldali ábra); különböző kopolimerek morfológiája (jobb oldali ábra), 12 w.% HEA/NIPAAm/BMA+18 w.% DEGDMa+70 w.% MeOH rendszeren, 25 °C-on, 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával.

A kisebb dózison kapott eredményeket azért nem elemeztük részletesen, mert a munkám célja olyan polimerek előállítása amelyek mechanikailag stabilisak.

A monolitok *konverziós méréseiből* megállapítható, hogy a homopolimerek és kopolimerek polimerizációs görbéinek lefutásai között különbség jelentkezik, ami elsősorban a különböző oldhatósági paraméterekkel értelmezhető. Továbbá, a kis dózison előállított monolitok vázszerkezete laza és mint azt a későbbiekben tárgyaljuk, csak viszonylag nagy dózissal (20 kGy és nagyobb) lehet megfelelő átfolyási karakterisztikájú monolitokat előállítani.

4.2. Az előállítás körülményeinek hatása a monolitok pórusszerkezetére

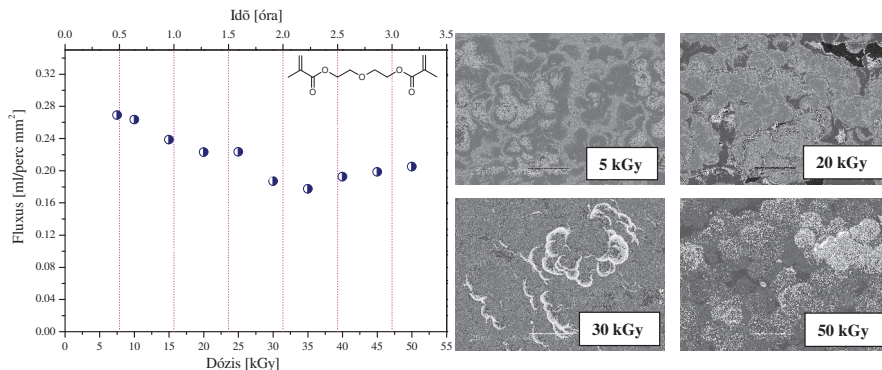
A külső környezeti hatások ismerete elengedhetetlen egy új polimer anyag előállítása során, a reprodukálhatóság érdekében minden körülmény hatását azonosítani kell. A sugárzással iniciált polimerizáció egyik legnagyobb előnye, – a hőmérséklettől való függetlensége mellett – hogy a rendszer kémiai összetételének változtatása nélkül lehet a monolitok pórusszerkezetét befolyásolni. Míg a dózissal változtathatjuk a térhálósodás mértékét, addig a dózisteljesítménnyel a reakció sebességét tudjuk szabályozni, mindeközben a rendszer hőmérsékletét is tetszés szerint megválaszthatjuk, hogy a kívánt pórusméretű polimert állítsuk elő. Látni fogjuk, hogy a dózis növekedésével a pórusméret csökken, a dózisteljesítmény és hőmérséklet növekedésével viszont a pórusok mérete nő. Az előállítási körülmények hatását a homopolimer (DEGDMA) monolitokon vizsgáltuk.

4.2.1. A dózis hatása a vázszerkezetre

Ebben a kísérlet sorozatban a dózisnak monolitok vázszerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltuk. A dózist 5-50 kGy között változtattuk, a minták 30 tf.%-os DEGDMA monomerből és 70 tf.%-os MetOH-ból álló oldatok keverékéből készültek. Ebben az esetben acetonitrillel mértük az átfolyási sebességet (18. ábra). Látható, hogy az átfolyási sebesség kis dózisoknál viszonylag nagy és a dózis növelésével csökken. 5 kGy dózis alatt a polimer mátrix mechanikai instabilitása nem elegendő a méréshez, a konverzió 90%-os (részletesebben a 4.1. fejezetben mutattam be).

A monomer teljes átalakulása monolittá körülbelül 7 kGy-nél következik be (16. ábra), a keresztkötések mennyisége ekkor még elenyésző, a minta még lágynak mondható. A 20 és 40 kGy között besugárzott mintáknál a mátrix már eléggé erős, hogy könnyen kezelhető és az áramlási jellemzők alapján használható legyen. Az átfolyási sebesség 35 kGy körül éri el a minimumát, ezt követően pedig, a hibahatáron belül állandónak mondható. 18. ábra jobb oldalán különböző dózissal (5, 20, 30 és 50 kGy) besugárzott minta SEM képét tüntettem fel. Látható, hogy kis dózis esetén a pórusszerkezet még nem alakult ki, ez a keresztkötések kis számával és a térháló laza szerkezetével magyarázható. A dózis növekedésével a keresztkötések száma nő és ezzel egyidejűleg a pórusméret csökken (20 kGy-ről 30 kGy-re növelve a dózist). A dózis változtatásával a polimerizáció és a térhálósodás mértéke szabályozható.

Az eredmények alapján a 30 kGy dózissal előállított monolitokra esett a választás, mert ekkor a térhálósodás miatt jó mechanikai stabilitással és átfolyási tulajdonsággal rendelkezik a töltet és a konverzió minden esetben 100% közeli.



18. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a dózis változásának függvényében (bal oldali ábra); különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). 30 tf.% DEGDM / 70 tf.% MeOH monolit minták. A monolitok különböző dózissal besugárzással, 25 °C-on, 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával készültek.

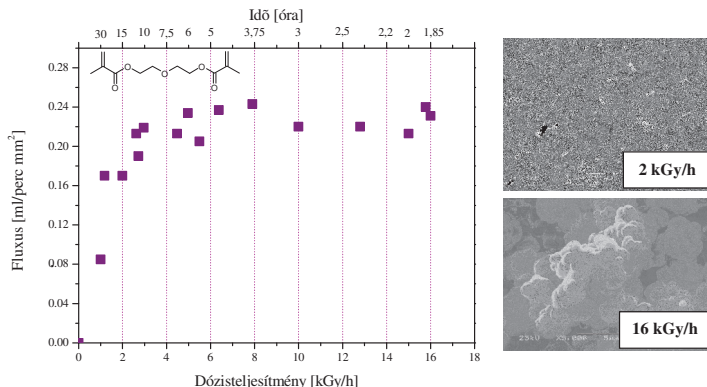
4.2.2. A dózisteljesítmény hatása a vázszerkezetre

A dózisteljesítmény változtatása egy másik eszköz arra, hogy a monolit pórusméretét szabályozzuk a kémiai összetételének változtatása nélkül. Ennek hatását is vizsgáltuk a 30 tf.%-os DEGDM homopolimeren, az oldószer metanol volt, a dózisteljesítményt pedig 1-16 kGy/h között választottuk.

Az átfolyási sebességet az eddigi mérésekhez hasonlóan acetonitril eluenst alkalmazva mértük, az eredményeket a 19. ábra szemlélteti. A 16 kGy/h dózisteljesítmény mellett a 30 kGy dózissal 1,85 órát, míg az 1 kGy/h 30 órát igényel.

A nagyobb dózisteljesítménynél időegység alatt több gyök keletkezik, rövid idő alatt gyorsabban térhálósodnak a láncok, de megnő a lánczáródás sebessége is, emiatt nagyobb pórusok keletkeznek, így nagyobb lesz az átfolyási sebesség. Hosszabb idejű besugárzásnál (kis dózisteljesítmény) a polimer láncok közötti kereszt kötődések sűrűsége megszorodik, így a polimer váz szerkezete sokkal erősebb, pórusai meg kisebbek lesznek, ezáltal az átfolyási sebesség is kisebb.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken (19. ábra jobb oldalán) látszanak a porús felszínnek szerkezetbeli különbségei, amelyek az átfolyási sebességeket is befolyásolják. A kis porús méret eléréséhez kis dózisteljesítményt kell használni, míg nagy porús méret biztosításához nagy dózisteljesítmény alkalmazása célszerű.



19. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a dózisteljesítmény függvényében (bal oldali ábra); különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). 30 tf.% DEGDMA + 70 tf.% MetOH monolitok, a minták különböző dózisteljesítménnyel besugározva, 25 °C-on, 30 kGy dózis alkalmazásával készültek.

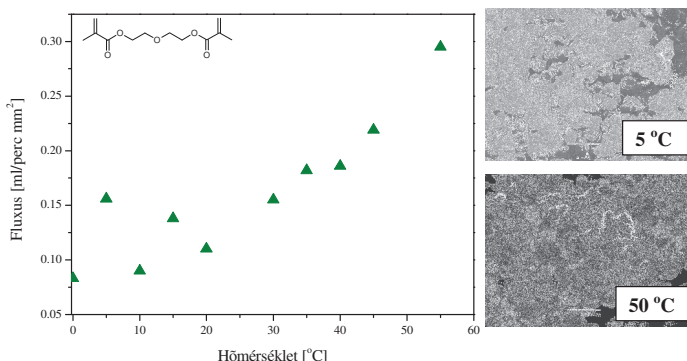
4.2.3. A hőmérséklet hatása a vázszerkezetre

A γ -sugárzással iniciált polimerizációs reakciók bármely hőmérsékleten elindíthatók (nincs iniciátor, melynek bomlása és reakció indítása a hőmérséklet hatására történne). Ezért széles hőmérséklet-tartományában lehet előállítani ezeket a polimer monolitokat. A hőmérsékletet 5-55 °C között változtattuk, az értéket ± 2 °C pontossággal tudtuk tartani a besugárzás alatt. A DEGDMA monomer koncentráció 30 tf.%-os, a metanol oldószer 70 tf.%-os, a dózis 30 kGy volt.

A 20. ábra bal oldalán látható, hogy a besugárzási hőmérséklet növekedésével a fluxus értékei növekednek. Míg 10 °C-on csak 0,1 ml/perc mm² az átfolyási sebesség, addig 50 °C-nál ez az érték a korábbi adat 2,5-szerese. Ez a porusok térfogatának és méretének növekedésével magyarázható. Az ábra jobb oldalán két különböző hőmérsékleten előállított minta pásztázó elektronmikroszkópos képei láthatók. Megfigyelhető, hogy a kisebb hőmérsékleten készült mintában a porusok kisebbek, ez alátámasztja az átfolyási sebesség

vizsgálatánál tapasztaltakat (5 °C-os mintánál 0,15 ml/perc mm², az 50 °C-os mintánál, pedig 0,3 ml/perc mm²).

A polimer láncok sokkal könnyebben és gyorsabban mozognak nagyobb hőmérsékleten, a térhálósodás gyorsabban végbemegy, de a kicsapódás is hamarabb bekövetkezik. Ugyanakkor, a növekedő hőmérséklet a polimer oldódását is elősegíti. Ennek következtében nagyobb hőmérsékleten a polimerizációs centrumok (magok) nagyobb molekulatömeggel rendelkező polimer láncokból állnak, melyek nagyobb gömböcskék és közöttük nagyobb üregek kialakulását eredményezik [18,52,53]. Az átfolyási mérések ezt a feltételezést támasztják alá, az áramlási sebesség nő a besugárzás hőmérsékletének növelésével.



20. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a besugárzási hőmérséklet függvényében (bal oldali ábra); különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). A 30 tf.% DEGDMA + 70 tf.% MetOH monolitok, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával készültek.

A 20. ábra jobb oldalán a SEM felvételeken látható, hogy nagyobb hőmérsékleten a monolit pórusai nagyobbak, a polimer váz struktúrája nem változik meg. Ez az eredmény egyezést mutat az átfolyási sebességnél tapasztaltakkal.

Az előállítás során feltérképeztük, hogy az egyes előállítási jellemzők változtatásával milyen pórusméretű monolitokat lehet előállítani. A dózis növekedésével a térhálósodás mértéke nő, így a monolitok pórusméretei csökkennek. A dózisteljesítmény növelésével a reakció sebessége nő, időegység alatt több gyök keletkezik egyidejűleg, rövid idő alatt gyorsabban térhálósodnak a láncok, de megnő a lánczáródás sebessége is, emiatt nagyobb pórusok keletkeznek. A hőmérséklet hasonló módon befolyásolja a pórusméret változását mint a dózisteljesítmény.

4.3. A monomerek koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre

A monomer(ek) koncentrációjának változtatása a legegyszerűbb módszer, hogy a pórusos polimer monolit vázszerkezetét és pórusméretét változtassuk. Az általunk kiválasztott monomerek (DEGDMA) két vinil csoportja van, ami γ -sugárzás hatására felszakad, és a monomereken képzett gyökök elindítják a polimerizációt [95].

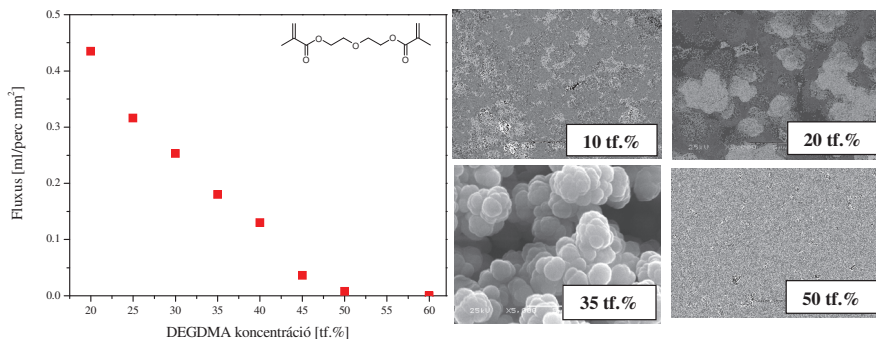
A homopolimer esetén a nagy koncentráció kis pórust eredményez, míg a kopolimerek esetében mind nagy, mind kis pórusú polimert elő tudunk állítani nagy monomerkoncentráció mellett.

4.3.1. DEGDMA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre

Vizsgáltuk, milyen összetételű monomer keveréket kell polimerizálni ahhoz, hogy széles nyomástartományban használható, egyenletes pórusméret eloszlással rendelkező monolitot kapjunk. Ehhez első megközelítésben különböző DEGDMA koncentrációjú oldatokat alkalmaztunk (5-50 tf.%-os oldatok, 30 kGy dózissal, 16 kGy/h dózisteljesítménnyel besugároztuk).

Az 21. ábra bal oldalán az átfolyási sebesség méréseinek eredményei láthatók (acetonitrilt használva eluensként). Kis DEGDMA koncentrációjú (5-15 tf.%) kiinduló oldat esetén, a teflon csőből a polimer kicsúszott, a polimerizáció nem eredményezett megfelelően szilárd monolitot, mivel ebben a koncentráció tartományban a rendszer nem tartalmaz elegendő monomert ahhoz, hogy stabilis vázszerkezet alakuljon ki a besugárzás során. Ezek a minták nem lehetett átfolyási sebességet mérni. Látható, hogy a monomer koncentráció növekedésével az átfolyási sebesség csökken, nagy koncentrációknál pedig nincs átfolyás. Nagy DEGDMA koncentráció esetén a polimer nagy mértékű térhálósodása miatt, a pórusok méretei olyan kicsik lesznek, hogy az eluens nem tud átfolyni a tölteten.

A 21. ábra jobb oldalán a különböző DEGDMA koncentrációjú polimerek pásztázó elektron mikroszkópos felvételei láthatók. A 10 tf.%-os monolit oldatból készült mátrix szerkezete laza, ebből adódóan a SEM előkészítés alatt összezsugorodott a váz, nem láthatóak a nagy pórusok. A 20 tf.% és 50 tf.% közötti minták nem zsugorodnak, a megfelelően szilárd váz jó átfolyási tulajdonságokkal, és pórusokkal rendelkezik. 50 tf.%-os DEGDMA koncentráció esetén egy szűkpórusú, nagy felszínnel rendelkező váz alakul ki, amint ezt a kis átfolyási sebesség is igazol.

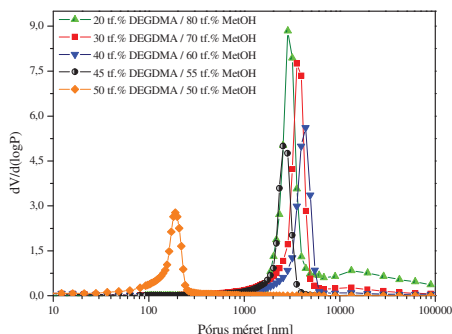


21. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a DEGDM koncentráció függvényében (bal oldali ábra); különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A 22. ábra különböző monomer koncentrációval készült minták higany-porozimetriával mért pórusméret eloszlását mutatja. (Az ábra ordinátájának fizikai értelme: egységnyi nyomásváltozás hatására milyen pórustérfogatú pórusok töltődtek fel higannyal.) A 20 tf.-os koncentrációjú mintát 3 különböző pórus méret jellemzi. A legtöbb makropórus ~ 3 µm-es méretű, de találhatók 30 µm méretűek is, a gázadszorpciós mérések 6,2 nm-es mezopórusok kialakulására is utalnak. Ahogy növeljük a koncentrációt, az átlagos pórusméret lassan növekszik, viszont a pórustérfogat csökken. 45 tf.-os koncentrációnál viszont a tendencia már megfordul, a méret meredeken csökkenni kezd és eltűnik a 30 µm-es csúcshoz.

50 tf.-os monomer koncentrációnál az átlagos pórusméret tovább csökken kb. 170 nm-ig. A pórusok térfogata csak töredéke a korábbiaknak. Ez alátámasztja az átfolyási sebesség esetében tapasztalható viselkedést: ugyan a pórusméret 40 tf.-nál a legnagyobb, viszont a pórusok térfogata itt már közel a felére csökken, a 20 tf.-os mintákhoz képest, ezért az átfolyási sebesség is kisebb. 50 tf.-os monomer koncentrációnál pedig a kis számú, átlagosan 170 nm-es pórus nem engedi át az eluenst.

A gázadszorpciós mérésekből meghatározott fajlagos felület (S_{BET}) is látható az 5. táblázatban. A fajlagos felület is csökken a DEGDM koncentrációjának növekedésével. Kivétel csak az 50 tf.-os monolit. Itt a besugárzás során több növekedési mag képződik egymás közelében, ezáltal lecsökken a távolság a növekedésre hajlamos magok között, a kialakuló mátrixnak kisebbek lesznek a pórusai.



22. ábra: Különböző DEGDMa koncentrációjú oldatokból készült minták pórusméret eloszlása (MeOH oldószer), melyek 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény mellett készültek.

Korábban már kimutatták [13], hogy a jobban térhálósított polimer monolitnak kisebbek a pórusai. A kisebb pórusméret pedig a felszín növekedésével jár. Az ilyen típusú monolitok, amelyek felszíne nagy, jól használhatók adszorbensként vagy katalizátorként.

5. táblázat: A minták pórusos tulajdonságai

DEGDMa metanolban, tf. %	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g	Átlagos pórusátmérő ^{a,b} , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
10	-	-	3,7
20	2,46	2910	2,6
25	-	-	2,1
30	1,72	3540	1,7
40	1,27	3880	0,8
45	0,94	2520	0,8
50	0,69	170	11

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

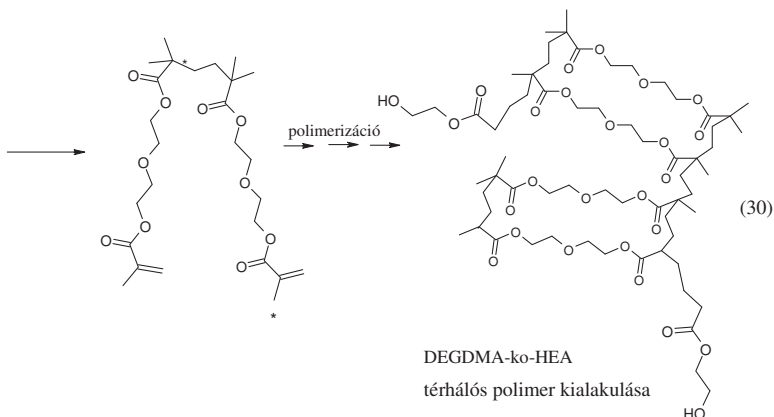
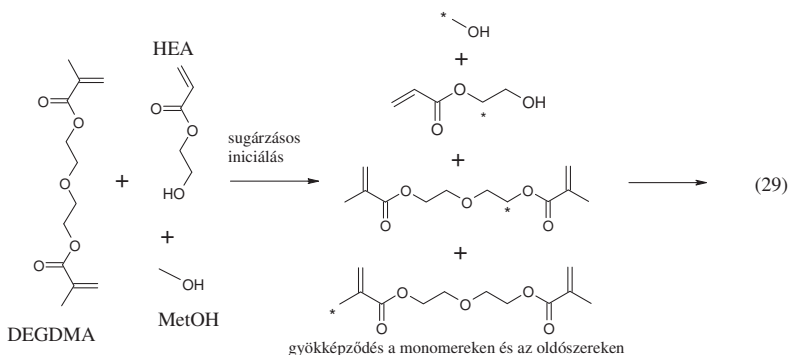
*A **pórustérfogat** definíció szerint az a folyadék térfogat, amellyel a pórusok a pórusfalat nedvesítő folyadékkal feltölthetők. Ezt a mennyiséget közvetlenül tudjuk mérni, nem kell semmilyen modell feltételezéssel élnünk.

Az IUPAC ajánlása szerint, ha a **pórusátmérő < 2 nm, akkor mikropórusról, ha > 50 nm makropórusról, ha kettő közé esik, akkor pedig mezopórusról beszélünk. Az átlagos pórusátmérő annak feltételezésével definiálják, hogy a pórusátmérő eloszlása a normális eloszlást követi. Ilyenkor az átlagos pórusátmérő a Gauss-görbe maximumát jelenti. Gyakorlatban ez a feltételezés nem járja meg a helyét, mivel az eloszlás leggyakrabban kettős (bimodális) vagy szabálytalan.

4.3.2. HEA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre

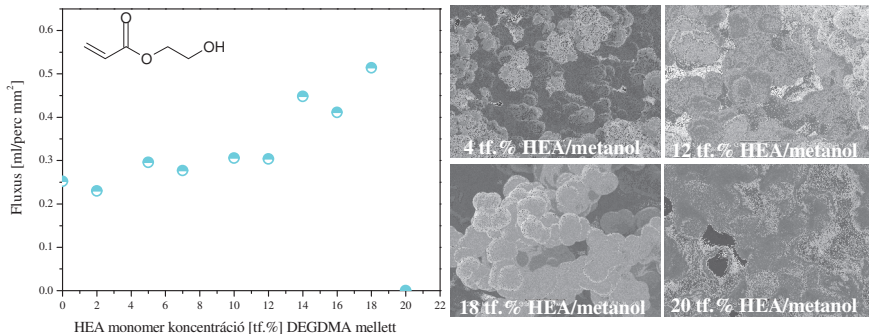
A pórusméret szabályozható a dózis, a hőmérséklet és a dózisteljesítmény mellett a különböző monomerek arányával is. A polimerek kémiai tulajdonságait változtatni lehet új monomer bevitelével a rendszerbe. A kísérletsorozat ezen részében a monolitok tulajdonságainak változását vizsgáltuk a ko-monomerek arányának változtatásával. 30 tf.% monomer koncentrációban a 2-hidroxietyl-akrilát monomer mennyisége 2-20 tf.% között volt (DEGDMA monomer mellett), az oldószer 70 tf.% metanol, dózis 30 kGy.

A 2-hidroxietyl-akrilát (HEA) olyan monomer, ami lehetővé teszi hidrofil tulajdonságú felület kialakítását a monolit pórusain, reakciója a következő:



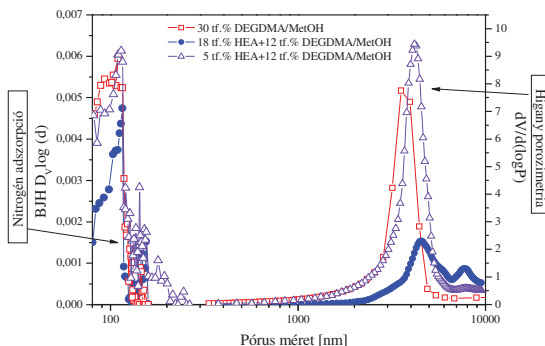
A metanol jó pórusképző oldószer a DEGDMA jó pórusképző monomer [16,94]. Ezeket elegyítve a HEA-al olyan pórusos monolithoz jutunk, melynek hidrofil jellege a HEA mennyiségével szabályozható. Ugyanakkor a HEA arányának növelésével, a monolithban a lágy géles jellegét növelni lehet. A 23. ábrán látható a HEA monomer koncentrációjának növelésével az áramlási sebesség növekszik. Ez a növekedés két hatás együttes eredménye. A HEA koncentrációjának növekedésével a DEGDMA keresztkötő koncentrációja csökken tehát a monolitok vázszerkezete egyre lazább. A HEA jelenléte a monolit hidrofil jellegét erősíti, a pórusok felületén hidrogél jellegű felszín alakul ki, ezen a folyadék akadálytalanul tud áthaladni. A 20 tf.%-os HEA koncentráció felett az egész monolit lágy gélle alakul, és már nem használható kolonna töltetként (a HEA eltömíti a monolit pórusait és a váz szerkezet lazává válik). A pórusszerkezet és a felszín változása jól látható az elektronmikroszkópos felvételeken (23. ábra, jobb oldal). 18 tf.%-os HEA koncentrációig a minták jól meghatározott, növekvő pórusú monolitot mutatnak, de a 20 tf.%-os minta egésze lágy gélle alakul át, pórusok nem igazán fedezhetők fel (a gél száraz állapotban összezsugorodik, a pórusok eltűnnek).

A HEA koncentráció megfelelő megválasztásával a kolonna töltet tulajdonságain javítani lehet. Nagyobb hidrofil hatásfok, nagyobb HEA koncentrációt követelne, de bizonyos érték fölé ezzel rontjuk az átfolyási tulajdonságokat.



23. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a HEA koncentráció függvényében (bal oldali ábra) 30 tf.% monomer + 70 tf.% MetOH; különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A 24. ábrán különböző HEA monomer koncentrációval készült minták higany – porozimetriával mért pórusméret eloszlását láthatjuk. A két különböző összetételű kopolimer monolit eltérő pórusszerkezettel rendelkezik. A kisebb HEA tartalmú kopolimer két pórusmérettel lehet jellemezni hasonlóan a homopolimerekhez.



24. ábra: Különböző HEA tartalmú kopolimer monolitok pórusméret eloszlása (MetOH oldószer). A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény mellett készültek.

Az 6. táblázatban három különböző HEA tartalmú monolit fajlagos felületét és átlagos pórusátmérőjét foglaltuk össze. A rendszer kétféle makropórussal (114 nm és 4193 nm) rendelkezik. Ahogy növeljük a HEA arányát, az átlagos pórusméret növekszik, viszont az ezzel a mérettel rendelkező pórustérfogat csökken. A 18 tf.%-os HEA koncentrációnál a monolit pórusméret eloszlása megváltozik, a pórusok méretei megnőnek 4561 és 7595 nm-re de a kisebb pórusok nem változnak. A pórusok térfogata és fajlagos felülete pedig majdnem 50%-al csökken (6. táblázat).

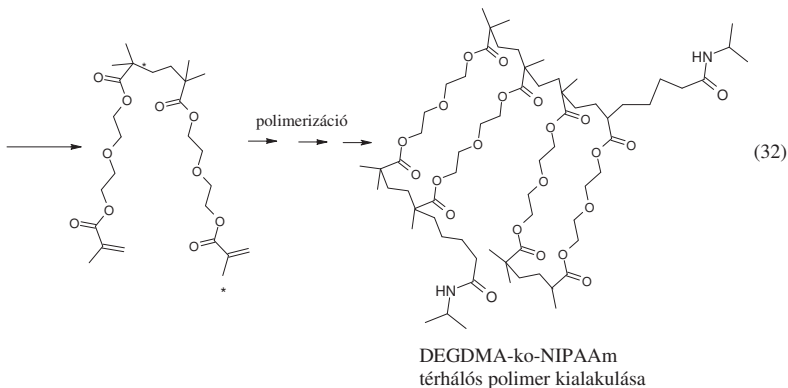
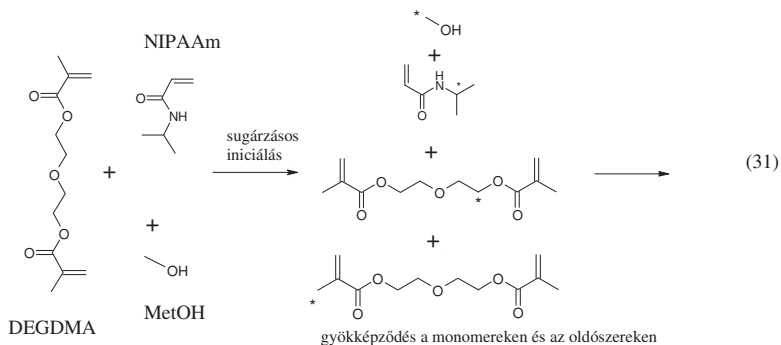
6. táblázat: A HEA kopolimer minták pórusos tulajdonságai

Monomer		Oldószer [70 tf. %]	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g	Pórus méret ^a [nm]	S _{BET} ^b [m ² /g]
HEA[tf. %]	DEGDMa [tf. %]				
-	30	MetOH	2,15	3435	1,4
5	25	MetOH	2,5	4193	1,26
12	18	MetOH	-	-	1,3
18	12	MetOH	1,4	4561	0,68

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

4.3.3. NIPAAm koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre

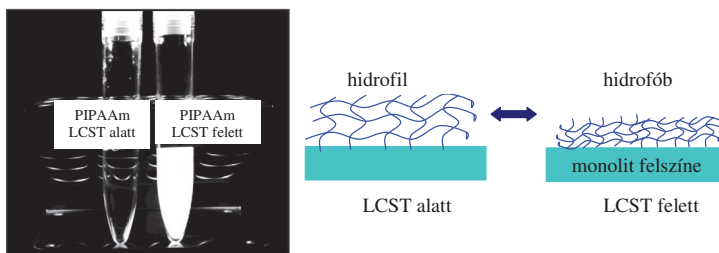
A második kísérletsorozatban az előző elvet követve, egy újabb monomert használva készítettünk kopolimereket, és azok pórusszerkezet változását vizsgáltuk. A 30 w.%-os monomer koncentrációban az *N*-izopropil-akrilamid (NIPAAm) monomer mennyiségét 2-20 w.% között változtattam (DEGDMA monomer mellett), az oldószer 70 w.% metanol, a dózis 30 kGy volt. A polimerizáció lehetséges lefutása a következő:



A NIPAAm monomerből készített hidrogélek és kopolimerek a pH, hőmérséklet [95-97], fény vagy elektromos tér változásának hatására, a permeabilitásukat és/vagy polaritásukat jelentősen megváltoztatják, válaszul a környezeti változásra (25. ábra).

A polimer láncba beépítve a NIPAAm monomer, a monolitok pórus méreteit tudja befolyásolni az előbb említett környezeti hatások függvényében. Ezeket a rendszereket az irodalomban hőzsilipként, és hőkapuként ismerik [63].

A NIPAAm „intelligens” viselkedésére való tekintettel vizsgáltuk a monomer hatását a monolit pórusszerkezetére. Az átfolyási sebesség értékei alapján (26. ábra) elmondható, hogy a NIPAAm koncentráció növekedésével a fluxus növekszik, majd 10-12 w.%-nál ez a növekedés megszűnik. A nagyobb koncentrációjú minták átfolyási sebességét nem lehet mérni, mert a rendszer lágy gélle alakul, mint ahogy azt a HEA monolitok esetében is tapasztaltuk (23. ábra).

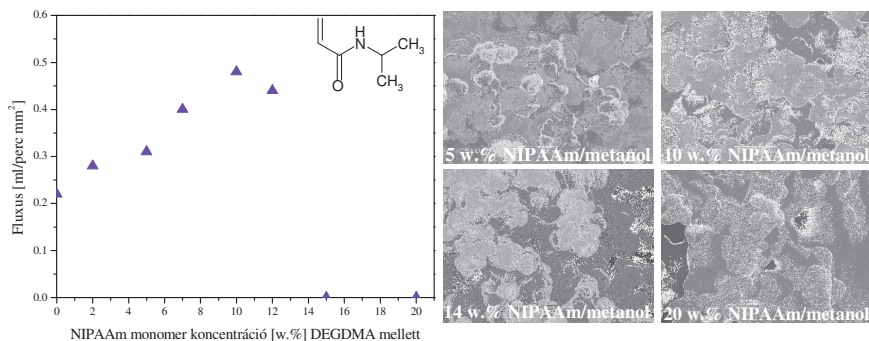


25. ábra: NIPAAm vizes oldata LCST¹⁰ alatt, és LCST felett (bal oldali ábra) [98] NIPAAm láncok térfogat változása a hőmérséklet hatására (jobb oldali ábra).

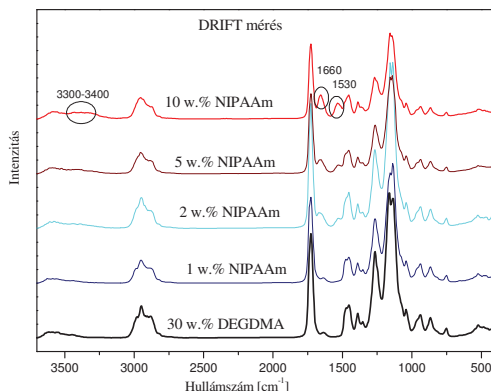
A váz pórusait olyannyira eltömíti a lágy gél, hogy azokon a folyadék nem képes áthaladni. A lágy géles jelleg megjelenését a 26. ábra jobb alsó képén láthatjuk. A 10 w.%-os NIPAAm monolit vázszerkezete még jól definiált, ahogy a monomer koncentrációját növeljük (20 w.%-ig) a pórusok eltűnnek és gél rendszert kaptunk.

A NIPAAm beépülését a vázszerkezetbe jól mutatják a 27. ábra FTIR-DRIFT mérései. Maximális átfolyási sebesség a 10 w.%-os NIPAAm kopolimernél található, így várható, hogy a spektrumában is itt fogjuk észlelni a legnagyobb eltérést a homopolimerhez képest. A FTIR felvételeken két új csúcs fedezhető fel 1530 cm⁻¹ és 1660 cm⁻¹-nél. Ez a két csúcs kiegészíti egymást, nevezetesen az 1530 cm⁻¹ a CNH rezgése a másik pedig az 1660 cm⁻¹ csúcs a C=O rezgéshez rendelhető. Tehát ez a két rezgés együttesen az O=CNH csoport jelenlétét mutatja a monomer felszínén (ez a csoport a NIPAAm-ban van). A 3300-3400 cm⁻¹ tartományban az NH nyújtó rezgései találhatók. Ez csak a NIPAAm-os mintákban figyelhető meg, persze különböző intenzitással. Tehát a NIPAAm jelen van a polimer mátrix felületén.

¹⁰ LCST-(lower critical solution temperature) alsó kritikus oldódási hőmérséklet



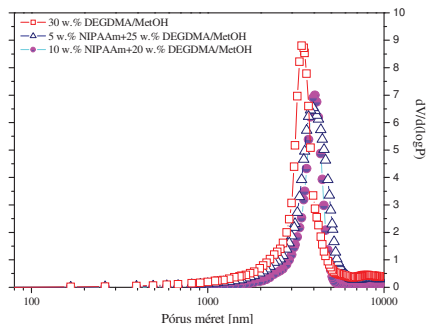
26. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a NIPAAm koncentráció függvényében (bal oldali ábra) 30 w. % monomer + 70 w. % MetOH; különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.



27. ábra: A DEGDMA homopolimer és különböző NIPAAm tartalmú kopolimerek FTIR-DRIFT spektrumainak összehasonlítása. A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény mellett készültek.

A 28. ábrán két különböző NIPAAm monomer koncentrációval készült minta higany-porozimetriás méréséből kapott pórusméret eloszlás látható. A két különböző koncentrációjú kopolimer monolit közel azonos pórusszerkezettel rendelkezik, pedig a NIPAAm koncentrációját a kétszeresére változtattuk.

Az 5:25 és 10:20 w.%-os monomer arányú oldatokból készült kopolimerek és a porusméret eloszlással lehet jellemezni, hasonlóan a homopolimerhez, bár a homopolimer porustérfogata 10 %-al nagyobb (7. táblázat). Ez a különbség mutatja azt, hogy a kopolimer felületét ha kis mértékben is befolyásolja (csökkenti) a NIPAAm monomer megjelenése a vázszerkezetben.



28. ábra: Különböző NIPAAm tartalmú kopolimer monolitok pórusméret eloszlása (MetOH oldószer). A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény mellett készültek.

Ahogy az arányt 5:25 w.%-ról 10:20 w.%-ra növeljük, a pórusok mérete csak 3%-al nő, a pórus térfogata pedig 40%-al csökken. Tehát a higany-porozimetriás adatok alapján ugyanarra a következtetésre lehet jutni, mint az átfolyási sebesség alapján, a NIPAAm koncentrációjának növelésével egyre nagyobb pórusú monolitot tudunk készíteni.

7. táblázat: A NIPAAm kopolimer minták pórusos tulajdonságai

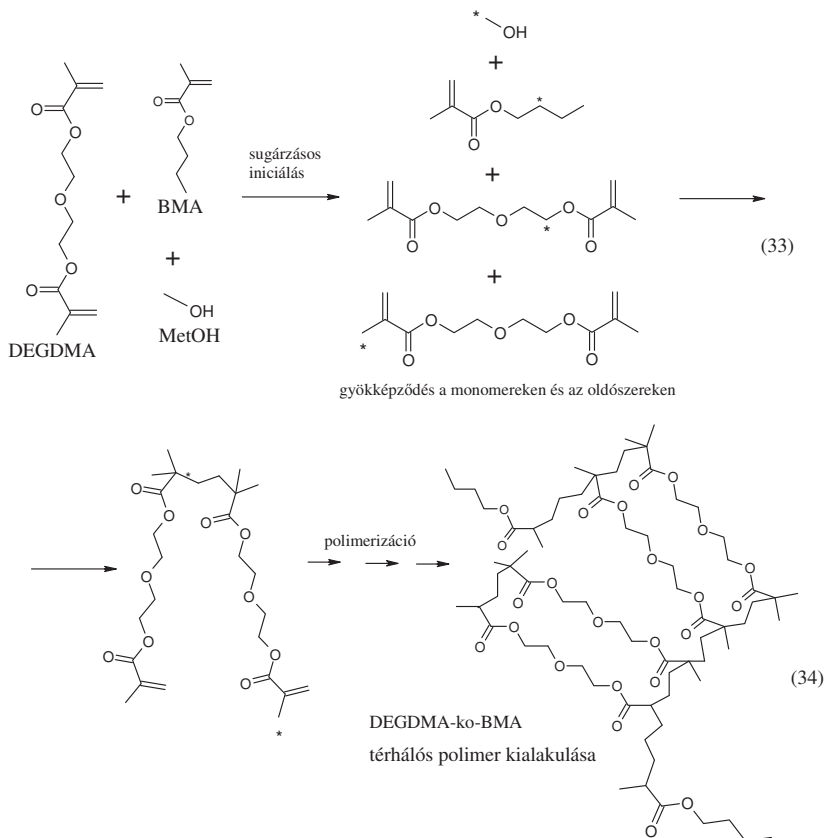
Monomer		Oldószer	Pórustérfogat ^a ,	Pórus méret ^a	S_{BET} ^b
NIPAAm [w. %]	DEGMA [w. %]	[70 w. %]	cm ³ /g	[nm]	[m ² /g]
-	30	MetOH	2,15	3435	1,4
5	25	MetOH	1,95	3957	
10	20	MetOH	1,16	4062	

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

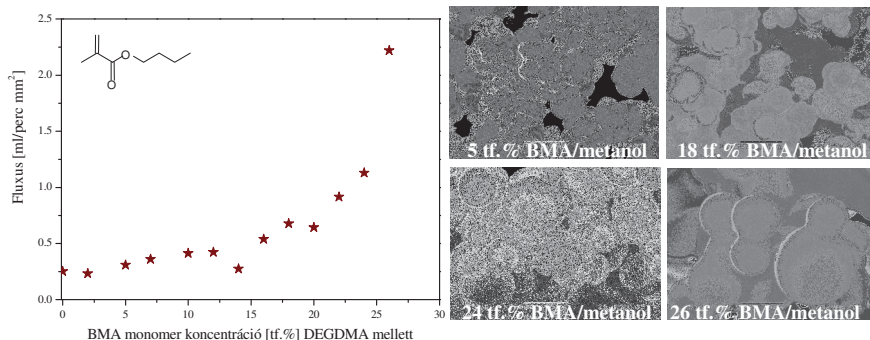
4.3.4. BMA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre

A harmadik kísérletsorozatban is a monolitok tulajdonságainak változását vizsgáltuk: a 30 tf.% monomer együttes koncentrációban a *butil-metakrilát* (BMA) monomer mennyiségét 2-26 tf.% között változtattuk, az oldószer 70 tf.% metanol, a dózis 30 kGy volt.

A BMA monomer felhasználásával hidrofób felületű monolitot lehet készíteni. Ez az új kémiai felület kiegészítője lehet a már eddig használt kromatográfiai módszereknek: ion cserés, fordított fázisú, affinitás és méretkizárásos technikáknak [87,88,101-103]. A polimerizáció lehetséges lefutása a következő:



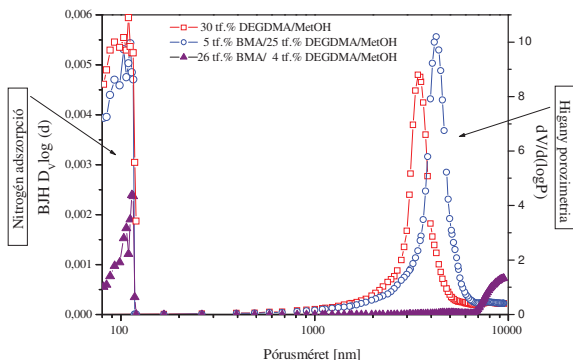
A 29. ábra bal oldalán látható a BMA koncentráció változás hatására bekövetkező fluxus változást. A BMA monomer arányát növelve a DEGDMA monomerhez képest, a monolit hidrodinamikai tulajdonságai látványosan megváltoznak. A BMA monomer mennyiségének növelésével egyre nagyobb lesz az átfolyási sebesség, tehát a pórusok méretei nőnek. A 26 tf. %-nál nagyobb BMA monolitokban a DEGDMA olyan kis hányadban van jelen a polimer vázban, hogy azok a rendszerek már nem alkalmasak átfolyási sebesség mérésre. A morfológiai felvételeken jól látható (29. ábra, jobb oldal), hogy nem csak a pórusok méretei növekednek, ahogy növeljük a BMA arányát a DEGDMA-hoz képest, hanem a monolit váz struktúrája is megváltozik. Az ilyen típusú szerkezetekben a DEGDMA koncentrációja nagyon kicsi, így kisebb a térhálósodás mértéke, a szerkezet lazábbá válik.



29. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a BMA koncentráció függvényében (bal oldali ábra) 30 tf. % monomer + 70 tf. % MetOH; különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A 30. ábrán különböző BMA monomer koncentrációval készült minták higany–porozimetriával és nitrogén adszorpcióval mért pórusméret eloszlásokat láthatunk. A két különböző koncentrációjú kopolimer monolit eltérő pórusszerkezettel rendelkezik, mint ahogy azt tapasztaltuk a SEM képeken is (29. ábra). Az 5 tf. %-os BMA kopolimer pórusszerkezete hasonló a homopolimerhez, egy viszonylag éles csúccsal lehet jellemezni. A monolit pórusmérete 25%-al nő, ha a polimer vázhoz 5:25 tf. arányban BMA monomert adunk. A pórusméret közel háromszorosára növekedett, amikor a rendszer 26:4 tf. arányú BMA monomert tartalmazott, a pórustérfogat pedig a kétszeresére nőtt (8. táblázat). A 26 tf. %-os BMA monolit pórusai olyan nagyok, hogy a higany–porozimetria felső mérési határán túl van, így csak feltételezni lehet ennek a rendszernek a pórus méretét. A nitrogén adszorpciók mérésekből számított pórusméret eloszlása a kisebb pórusoknál változik, ahogy a BMA

arányát növeljük a kopolimerben. A 26 tf. %-os BMA rendszerben a mezopórusok közel 50%-al csökkennek, az 5 tf. %-os BMA monolithoz képest. A nagyobb BMA arányú kopolimerekben a nagyobb makropórusok határozzák meg az áramlási tulajdonságokat.



30. ábra: Különböző BMA tartalmú kopolimer monolitok pórusméret eloszlása (MetOH oldószer). A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény mellett készültek.

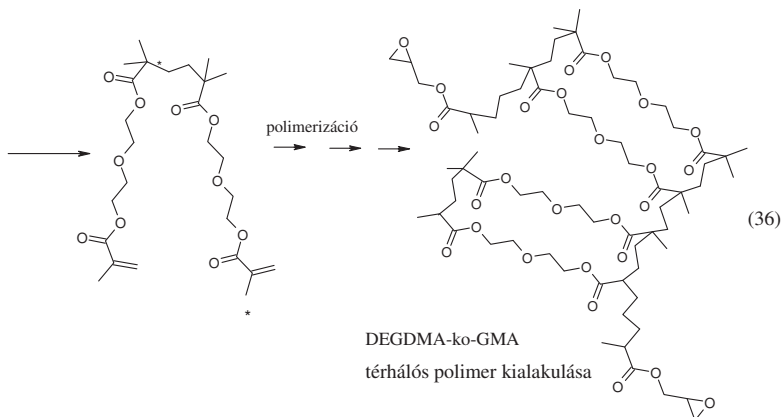
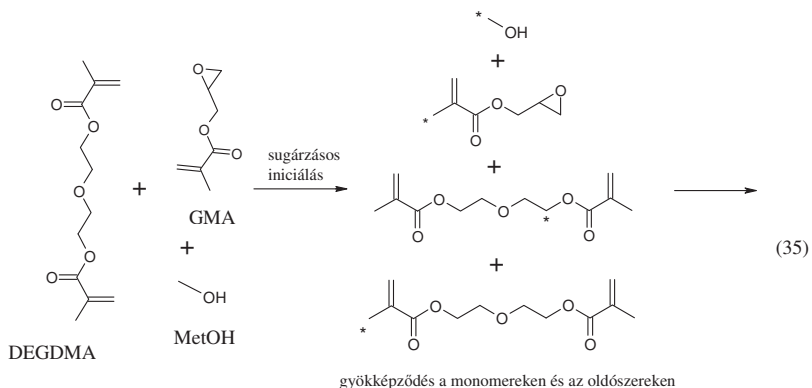
8. táblázat: A BMA kopolimer minták pórusos tulajdonságai

Monomer		Oldószer [70 tf. %]	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g	Pórus méret ^a [nm]	S _{BET} ^b [m ² /g]
BMA [tf. %]	DEGDMa [tf. %]				
-	30	MetOH	2,15	3435	1,4
5	25	MetOH	2,08	4299	0,66
26	4	MetOH	4	9491	0,25

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

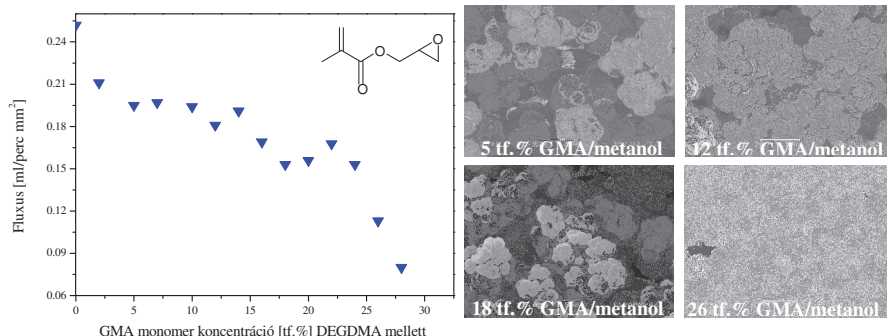
4.3.5. GMA koncentrációjának hatása a pórusszerkezetre

A 30 tf. % monomer koncentrációban a *glicidil-metakrilát* (GMA) monomer aránya 2-20 tf. % között volt, az oldószer pedig 70 tf. %, a dózis 30 kGy. Az így előállított monolit felszíne epoxi – funkciós csoportokat tartalmaz. A polimerizáció lehetséges lefutása a következő:



Az epoxi csoport stabilis, besugárzásakor nem bomlik. Ezt FTIR mérésekkel ellenőriztük: a kopolimer spektrumában a 410 cm^{-1} -nél és 910 cm^{-1} -nél elnyelési sávokat észleltünk, melyek az epoxi csoportokhoz rendelhetők.

A térhálósodás sebessége és a térbeli elrendeződés is változik a DEGMA és GMA egymáshoz viszonyított arányának változásával. A 31. ábrán 2-20 tf.% közötti GMA koncentrációval előállított monolit rendszerek átfolyási sebesség értékei láthatók. A fluxus a GMA monomer koncentrációjának növekedésével csökken, ez a pórus méret csökkenését eredményezi a monolitokban.

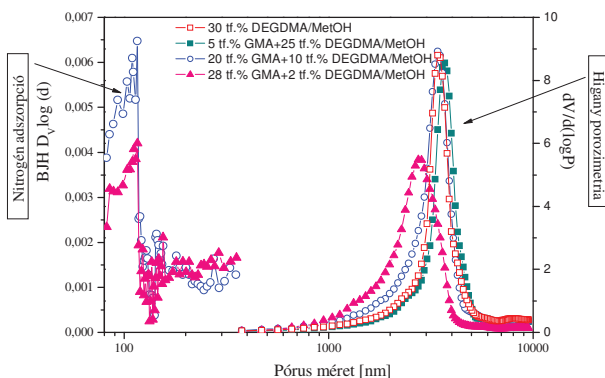


31. ábra: Acetonitril átfolyási sebességének alakulása a GMA koncentráció függvényében (bal oldali ábra) 30 tf.% monomer + 70 tf.% MetOH; különböző monolit minták SEM felvételei (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

Az elektronmikroszkópos felvételeken (31. ábra jobb oldala) látható, hogy a GMA koncentrációjának növelésével a pórusok méretei csökkennek. A monolit felületének struktúrája nem változik.

A 32. ábra különböző DEGDMA ko-GMA minták higany-porozimetriával mért pórusméret eloszlását mutatja, nitrogén adszorpciós mérésekkel kiegészítve. A három különböző koncentrációjú GMA monolit közel azonos pórusszerkezettel rendelkeznek. Az 5 és 20 tf.% – os kopolimerek és a DEGDMA homopolimer pórusmérete között nagyon kis különbséget tudunk felfedezni. Ahogy növeljük az epoxi csoport koncentrációját, az átlagos pórusméret csökken, amit már tapasztaltunk az átfolyási sebesség méréseknél.

A 9. táblázatban négy különböző GMA:DEGDMA arányú monolit fajlagos felületét és átlagos pórusátmérőjét foglaltuk össze. Az 50 nm alatti pórusok pórusátmérője alig változik a GMA monomer koncentrációjának növekedésével. A fajlagos felület és a pórus térfogat csökkenések a GMA koncentrációjának növekedésével arra utal, hogy mind a mezo- mind a makropórusok mennyisége csökken, így kisebb pórusú monolitokat tudunk előállítani.



32. ábra: Különböző GMA tartalmú kopolimer monolitok pórusméret eloszlása (MetOH oldószer). A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény mellett készültek.

9. táblázat: A minták pórusos tulajdonságai

Monomer		Oldószer [70 tf. %]	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g	Pórus méret ^a [nm]	S _{BET} ^b [m ² /g]
GMA [tf. %]	DEGDMA [tf. %]				
-	30	MetOH	2,15	3435	1,4
5	25	MetOH	2,1	3720	-
10	20	MetOH	-	-	1,46
20	10	MetOH	2,31	3434	1,86
28	2	MetOH	1,98	2845	1,56

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

A GMA epoxi csoportja megfelelő funkciók csoportjainak kovalens megkötéséhez [104]. Ehhez elsőként a GMA epoxi csoportjának gyűrűfelfnyílása szükséges, amit el lehet érni a dietilamin ojtásával a polimer láncra hő- vagy gamma sugaras iniciálással. Mi mind a két iniciálással elvégeztük a reakciót, a felület módosítását pedig FTIR mérésekkel ellenőriztük. A dietilamin kötődését a GMA-hoz vasszulfát oldattal is ellenőriztük, mivel a monolit fehér felszíne kékké változik a szulfát oldat hatására.

Ezzel a felület módosítási eljárással megmutattuk, hogy lehetőség van az új módszer ötvöztetésére a hagyományos módszerrel.

4.4. A pórusképző oldószer(ek) hatása a pórusszerkezetre

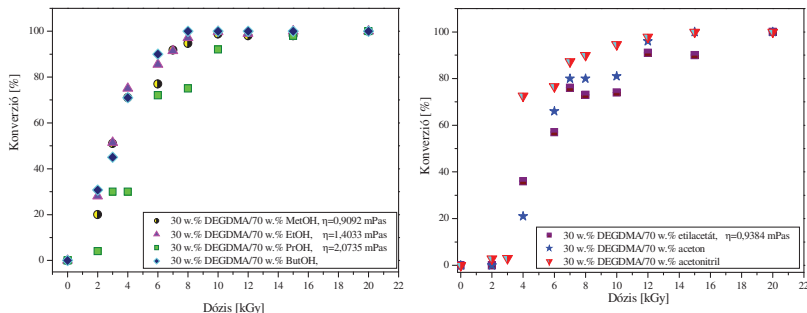
A pórusformáló oldószer(ek) kulcsfontosságú(ak) a monolitok pórusos tulajdonságainak kialakításában, a kémiai összetétel módosítása nélkül tudunk pórusméret változást eszközölni a polimer vázban. Mivel a szintézis bármilyen hőmérsékleten elvégezhető, az oldószerek széles palettáján lehet válogatni, beleértve azokat az oldószereket is amelyek alkalmatlanok a hagyományos – nagy hőmérsékletű vagy fotoiniciált – polimerizációs eljárásokhoz. Ilyen oldószer az alkohol, amely olcsó és könnyen beszerezhető. Látni fogjuk, hogy a homopolimerek esetében, amikor alkoholt használunk nagyobb pórusú monolitokhoz jutunk, mint amikor acetont, acetonitrilt, etilacetátot vagy tetrahidrofuránt alkalmazunk a pórus kialakításához. Az utóbbi esetben olyannyira kicsik a pórusok, hogy azokon átfolyási sebességet nem is lehet mérni, így ezek a rendszerek nem alkalmazhatók kromatográfias célokra. A kopolimereknél is hasonló eredményeket kaptunk alkohol pórusképző hatására, mint a homopolimerek esetében. Az acetont, acetonitrilt, etilacetát, tetrahidrofurán oldószereket kopolimerek esetében részletesen nem vizsgáltuk, mivel az így előállított rendszereket előzetes vizsgálataink alapján alkalmatlannak találtuk az általunk kiválasztott folyadékkromatográfias felhasználási módra.

4.4.1. Egy oldószer felhasználásával készült monolitok

4.4.1.1. Egy oldószer felhasználásával készült homopolimerek

Ebben a kísérlet sorozatban a különböző oldószerek pórusképző hatását mutatom be. A 33. ábra bal oldalán a 30 w. %-os DEGDMA (**homopolimer**) konverziója látható különböző alkoholos oldószerek jelenlétében, az ábra jobb oldalán pedig, más szerves oldószerekkel előállított monolitok konverziója látható, 30 kGy dózisu besugárzást alkalmazva.

A monolit váz kialakulása (100%-os konverzió) közel fél óra alatt végbemegy az alkoholok esetében 16 kGy/h dózisteljesítménnyel, míg a többi szerves oldószereknél ez az idő több mint 1 óra. A különböző oldószerek oldhatósági paraméterük (δ), polaritásuk és viszkozitásuk (η) alapján más-más módon befolyásolják a polimerizációt és a vázszerkezet kialakítását (10. táblázat).



33. ábra: DEGDMA monomer konverziója különböző oldószerekben. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

Az alkoholok oldhatósági paraméteri távol esnek a DEGDMA monomer oldhatósági paraméterétől ($\delta=9,8$ H), így a teljes polimer váz kialakításához kevesebb idő szükséges, a fázisszétválás előbb indul el az oldatban. Így az új fázis a monomerekkel duzzad, mert ezek termodinamikailag jobb oldószerei a polimernek, mint az oldószér.

10. táblázat: A felhasznált oldószerek oldhatósági paraméterei, polaritásuk és viszkozitásuk.

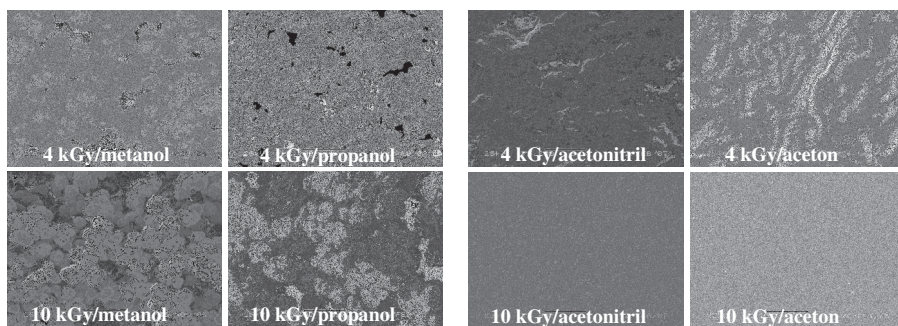
Oldószér	Oldhatósági paraméter ^a [H]	Dinamikus viszkozitás ^b 20°C [cP]	Polaritás index ^c	Oldószér	Oldhatósági paraméter ^a [H]	Dinamikus viszkozitás ^b 20°C [cP]	Polaritás index ^c
MetOH	16,1	0,59	5,1	Ac.	10,1	0,32	5,1
EtOH	13,4	1,2	5,2	Acnit.	12,5	0,39	5,8
PrOH	12,3	2,2	3,9	Etilac	9,1	0,42	4,4
ButOH	11,5	2,9	-	THF	9,4	0,48	4

^a <http://www.pirika.com/chem/TCPEE/SP/ourSP.htm>

^b Reanal honlapja; ^c <http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm>

A duzzadás következtében a monomerek lokális koncentrációja a megduzzadt „gél” magokban nagyobb, mint a környező oldatban, ezért a polimerizáció elsősorban ezekben a magokban folyik tovább, és nem az oldatban. Az oldatban képződő újabb magokat, elnyelik a korábban több mag összeolvadásából képződött „elő-gömbök”, amelyek mérete tovább növekszik. Összességében az ebben a rendszerben képződő gömbök nagyobbak, és így a közöttük levő üregek is megnövekednek [12]. Az alkoholok rossz oldószerei a monomereknek, a viszkozitásuk nő metanoltól a butanol felé haladva, míg a polaritásuk ugyanebben az irányban csökken.

A pórusméret-eloszlás eltolódása a kisebb értékek felé (34. és 35. ábrák) „jobb” oldószer hozzáadásakor érhető, ha figyelembe vesszük, hogy a fázisszétválás ebben az esetben a polimerizáció későbbi szakaszában megy végbe, amikor már a keresztkötések kialakulása határozza meg a szétválást. Ahogy egyre jobb oldószert alkalmazunk, a „jó” oldószer versenyez a monomerekkel a magok oldásában, így a monomerek lokális koncentrációja kisebb, és így a gömbök kisebbek. Ezért a jobban szolvatáló oldószerekkel készült polimerek pórusai kisebbek [11]. Így a pórusképző oldószer a polimerláncoknak a polimerizáció korai szakaszában történő szolvatációja révén szabályozza a monolit pórusos tulajdonságait.

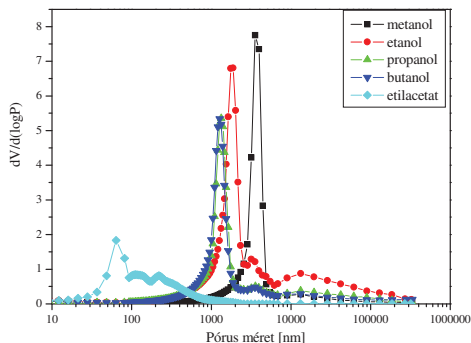


34. ábra: DEGDMA monomer konverziójának SEM felvételei. A besugárzás 25 °C-on, 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A morfológiai felvételeken (34. ábra) látható, az alkoholok és a többi szerves oldószer pórusszerkezetre gyakorolt hatása. A két különböző oldószer csoport hatása szembetűnő már kis dózisonál is. Míg az alkoholok estében a monolit pórusos szerkezete jól látható, addig az egyéb oldószerek esetében a pórusos szerkezetet felváltja egy összefüggő felület. Nagyobb dózisoknál is megmarad a különbség, az acetonitril és acetone oldószerekben nagyon apró pórusok alakulnak ki, míg alkoholos oldószerben a pórusszerkezet 30 kGy-hez hasonló, bár a váz merevségében és a pórusok méreteiben különbség tapasztalható.

A higany-poroziméterrel kapott pórusméret eloszlás egy viszonylag keskeny csúcsot ad az átlagos pórusméret körül, ez mellett még két kisebb csúcs található a nagyobb pórusméret oldalán. Ahogy azt a metanolnál kapott eredményeknél láthatjuk az átlagos pórusátmérő 3,5 μm , de emellett kisebb mennyiségben 13 μm -es pórusok is kialakulnak. Csökkenő tendencia figyelhető meg a csúcsmagasságban, ahogy az alkoholok oldhatósági

paraméterei csökkenek, a viszkozitásuk pedig nő. Az etanol oldószerben készült monolitok 3,5 μm makropórus méretei majdnem a felére csökkenek, míg a propanol és butanol minták esetében ez a csökkenés majdnem a harmada a metanolos mintáknak. A metanolos mintát kivéve – ami bimodális eloszlású – mindegyik görbe trimodális eloszlású (1,8 μm ; 3 μm ; 13 μm), nagyobb pórusok is megtalálhatóak a mintában csak sokkal kisebb arányban. A gázadszorpciós mérések szerint a mikropórusok térfogata nő az oldószer váltás hatására.



35. ábra: 30 tf.% DEGDMa + 70 tf.% különböző oldószerekkel készített minták pórusméret eloszlása. A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával.

A gázadszorpciós mérések alapján (11. táblázat) a nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek az etilacetát és aceton oldószerrel készült minták, amit a szakirodalomban „jó” oldószernek neveznek. A kisebb pórusmérettel, de nagyobb felszínnel rendelkező monolitok a jövőben várhatóan jól használhatóak adszorbensként vagy katalizátorként.

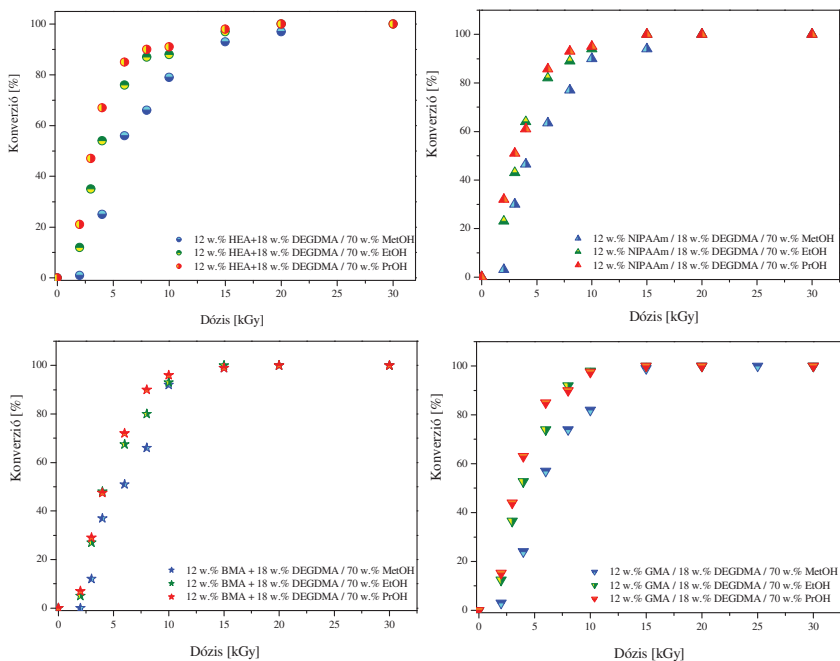
11. táblázat: A minták pórusos tulajdonságai

Oldószerek	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g	Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
MetOH	1,72	3540	1,7
EtOH	2,91	1910	2,4
PrOH	1,81	1340	3,5
ButOH	1,74	1270	4,9
Etilac.	1,21	85	24,2
Ac.	-	-	67,7

^a Higany poroziméterrel mért adatok, ^b Gázadszorpcióval meghatározott adatok

4.4.1.2. Egy oldószer felhasználásával készült kopolimerek

A 36. ábrán a kopolimerek esetében csak az alkoholok hatását mutatjuk be, mivel a többi szerves oldószerekkel előállított monolitok nem használhatóak átfolyó rendszerben (a nagyon kis pórus nem teszi lehetővé a fluxus mérését). A kopolimerek esetében a teljes konverzió 2 óra alatt végbement, mindegyik esetben. Az alkoholok hatása a polimer víz kialakításában mind a négy esetben hasonló.



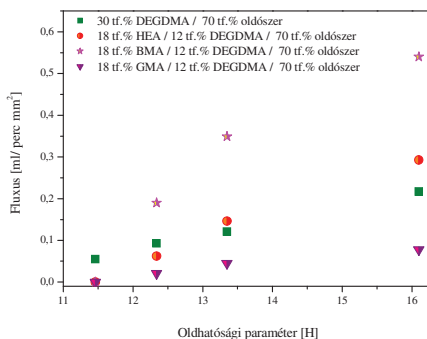
36. ábra: A kopolimerek konverziója különböző oldószerekben. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A legmeredekebb felfutást a 2-propanol adja, ezt követi az etanolos rendszer, majd a metanolos. Általában nagyobb pórusokat kaphatunk, ha „rosszabb” oldószert használunk, a fáziselkülönülés korábbi megindulása miatt [11,13]. Ha csak az alkoholokat vizsgáljuk, és közöttük állítunk egy rangsort aszerint, hogy melyiknek mekkora az oldhatósági paramétere a sorrend: $\delta_{\text{MeOH}} > \delta_{\text{EtOH}} > \delta_{\text{PrOH}}$. Tehát az alkoholok között a mi szempontunkból legjobb

oldószernek a PrOH mondható, mivel ennek az oldószernek van a legközelebb az oldhatósági paramétere a DEGDMA oldhatósági paraméteréhez. A PrOH oldószer a monolit pórusos tulajdonságait úgy szabályozza, hogy *oldja a polimer láncokat* a reakcióközegben a polimerizáció korai szakaszában. Így a polimer kezdemények kisebb méretűek, de nagyobb a számuk, több polimerizációs centrum jön létre. Ezzel magyarázható, hogy kis dózisoknál is a legmeredekebb konverzió felfutása a PrOH-al készült monolitoknak van.

A későbbi előállításokra itt is a 30 kGy-es dózist választottam, mert bármelyik rendszert is vizsgáljuk a konverzió teljes, és a váz szerkezet megfelelően stabilis az átfolyási sebesség mérésekhez.

A 37. ábrán homopolimer és kopolimerek alkoholos oldatban készült mintáin mért fluxusokat mutatjuk be. Mivel az oldókerek és komonomerek kulcsfontosságú szerepet töltenek be a pórusok kialakításában és a felszín kémiai tulajdonságának formálásában, érdemes megvizsgálni ezek kettős hatását. A metanol ($\delta_{\text{MetOH}}=16,1 \text{ H}$) esetében a ko-BMA a legnagyobb átfolyási sebességgel rendelkező rendszer, míg a legkisebb a ko-GMA. Ez a különbség mindvégig megmarad a különböző alkoholok használata során.

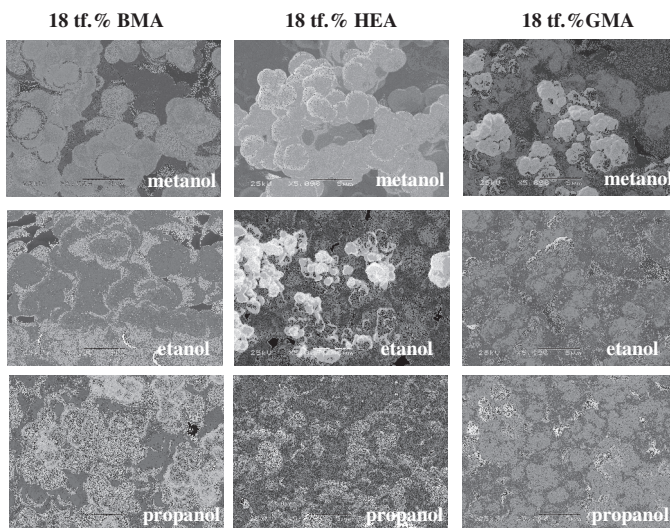


37. ábra: Homopolimereken és kopolimereken mért fluxusok különböző oldókerekben. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

Ez a kísérlet sorozat azért nagyon fontos, mert a LC töltetek méréseikor a sikertelen elválasztások egy lépésben javíthatóak voltak az által, hogy ismertük milyen hatással van az oldószer a pórusszerkezetre a kopolimerek esetében és így gyorsan el tudtuk végezni a módosítást. (Természetesen a kopolimerek esetében nem csak a pórusszerkezet változtatása volt a cél, hanem a monolit felületének változtatása kémiai úton, ami szintén hozzájárulhat az elválasztás sikeréhez.) A NIPAAm kopolimer rendszernél is ugyanolyan hatást figyeltünk

meg az oldhatósági paraméter csökkenésével, mint a többi kopolimer esetében (csökkenő fluxus), azonban csak maximum 12:18 tf. %-os (NIPAAm:DEGDMA) monolitokat lehetett előállítani.

A 38. ábrán különböző oldószerekkel előállított kopolimer monolitok morfológiája látható. Az átfolyási sebesség méréseinél tapasztaltakat a SEM felvételek is alátámasztják. A PrOH mintáknál a nagyobb pórus a BMA rendszerhez, míg a kisebb pórus a GMA kopolimerhez tartozik, ezzel is egyezést mutatva a 37. ábrában bemutatott fluxus alapján levonható következtetésekkel.



38. ábra: A kopolimerek morfológiai felvétele különböző oldószerekben. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A kopolimereknél az alkoholok oldhatósági paraméterének csökkenésével egyre kisebb pórusú monolitokat lehet előállítani. A pórusméret BMA<HEA<GMA irányba csökken különböző alkoholok használatakor.

4.4.2. Két oldószer felhasználásával készült monolitok

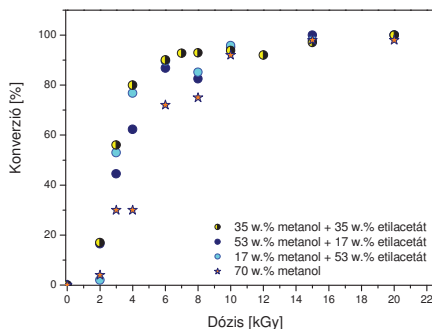
Az előző fejezetben láthattuk, hogy egy oldószer felhasználásával az alkoholok alkalmazásával makropórusú polimereket, más szerves oldószerekkel pedig mikropórusú

monolitokat lehet előállítani. A mikropórusú monolitok sajnos nem alkalmasak folyadék áramoltatására. Ezt a tulajdonságot viszont tompítani lehet, ha a mikropórusképző oldószer mellé alkoholokat is teszünk a rendszerbe. Az alkoholok jelenléte nagyobb pórusú polimert hoz létre. A következő fejezetben ilyen típusú monolitokat fogok bemutatni.

4.4.2.1. Etilacetát/alkohol oldószerrel készült homopolimer monolitok

A 4.4.1.1. fejezetben láthattuk, hogy jó oldószer használatával nagyon kis pórusokat tudunk kialakítani a monolitban és a monolit nem alkalmas átfolyási rendszerben történő felhasználásra. Ha mikropórusképző oldószer mellett makropórusképző oldószer is használunk, a polimer pórus méretei megnőnek, és a rendszer használható kolonnaként.

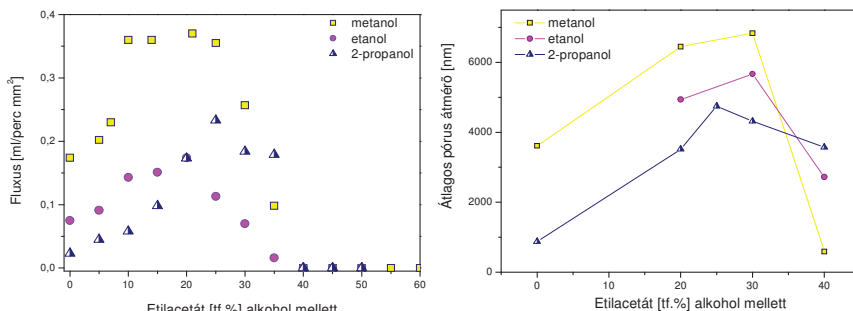
A 39. ábra homopolimerekből (30 tf.% DEGDMA) készített monolitok konverzióját mutatja a dózis függvényében. Itt a mikropórusképző oldószer az etilacetát, míg a makropórusképző a metanol. Ha az etilacetát arányát növelem a metanolhoz képest, a konverzió megnő, gyorsabb a fázisszeparáció már kis dózissal is, ami az etilacetát mikropórusképző hatását mutatja. Az oldhatósági paraméter ebbe az irányba csökken, tehát egyre jobb oldószere lesz a DEGDMA-nak az oldószer keverék. Az etilacetát/metanol oldószerek és a monomer ismét verseng a kialakuló magok oldásában. A teljes átalakulás 1,5 óra alatt végbemegy mindegyik esetben.



39. ábra: A DEGDMA konverziója különböző metanol/etilacetát oldószer arányokban. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 10 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

Két oldószer használatakor az átfolyási sebesség maximumot ad kb. 20-25 tf.%-os etilacetát keveréknél (40. ábra bal oldala). A metanollal készült minták pórusai a

legnagyobbak a 0-30 tf.% tartományban a másik két alkoholhoz képest. Ezt a porozimetriás adatok is alátámasztják. (Táblázatosan összefoglalva: 8. mellékletben, 15. táblázat.) Ahogy az oldószer keverék egyre jobb oldószere lesz a monomernek (MetOH rossz oldószer, PrOH jobb oldószer), egyre kisebbek lesznek a pórusok, ami az átfolyási sebesség csökkenését eredményezi.



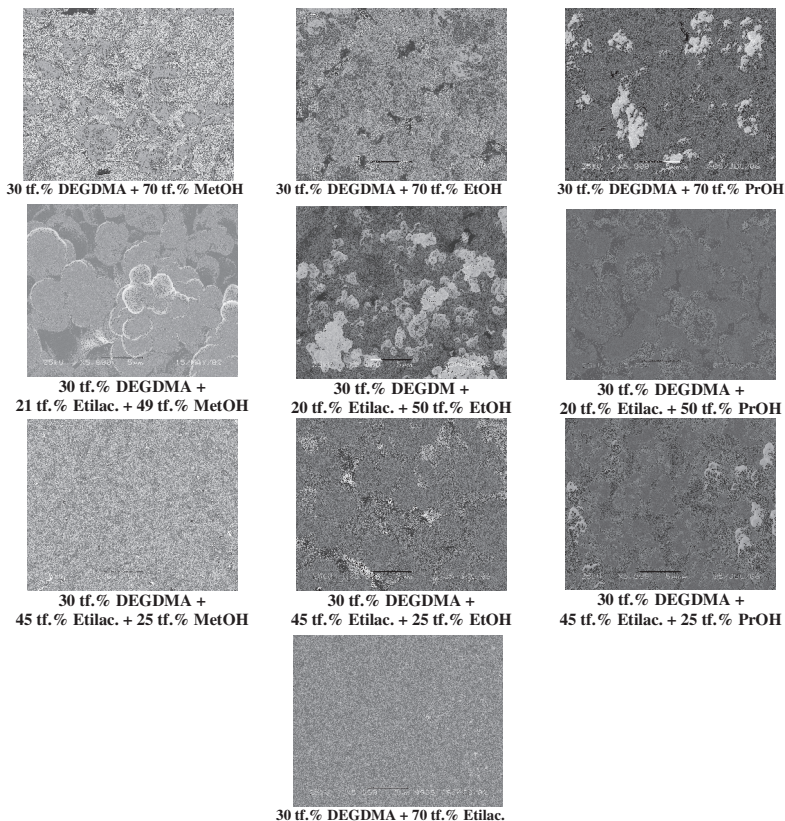
40. ábra: 30 tf.% DEGDMA + 35 tf.% etilacetát + különböző alkohollal készített minták fluxusa (bal oldali ábra). Átlagos pórusátmérő (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 10 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

Az átfolyási sebesség alapján azt hihetnénk, hogy a 25-35 tf.% között a PrOH és EtOH pórusos tulajdonságai felcserélődnek. Ha viszont a pórusméreteket megnézzük, az EtOH-al készült minta átlagos pórus átmérője nagyobb, mint a PrOH-al készültté. Az utóbbi rendszer több mikropórussal rendelkezik, ami növeli a csatornák számát. Nagyobb felszín nagyobb átfolyási sebességet fog adni. Látható, hogy az átfolyási sebesség csak tájékoztató mérésül szolgál ilyen esetekben.

Mind a három mérésre elmondható, hogy 40% és a fölött a rendszer olyan kis pórusokat tartalmaz, hogy átfolyási sebességet nem lehet mérni a monolit rendszereken. Az etilacetát tf.%-osan nagyobb arányban lesz a MetOH-hoz képest, ezért az etilacetát tulajdonságait nem tudja kompenzálni ekkora koncentrációban. A SEM felvételeken ezeknek a rendszereknek a morfológiáját lehet nyomonkövetni (41. ábra).

Minél „jobb” oldószer keveréket használunk a jó pórusos jelleg annál tovább megmarad, még akkor is ha a mikropórusképző oldószer (itt az etilacetát) nagyobb koncentrációban van jelen az oldószer keverékben. A 25 tf.%-os MetOH mintánál nagyon

apró pórusú monolitot tudtunk előállítani, ugyan ilyen arányú EtOH és ProH mintáknál, a pórusos szerkezet jónak mondható és nagyobb pórusok alakíthatóak ki.



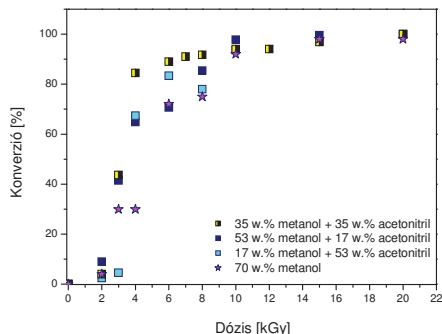
41. ábra: A DEGDM-ből készített monolit morfológiai felvételei különböző alkohol/etilacetát oldószer arányok esetén. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

4.4.2.2. Acetonitril/alkohol oldószerrel készült homopolimer monolitok

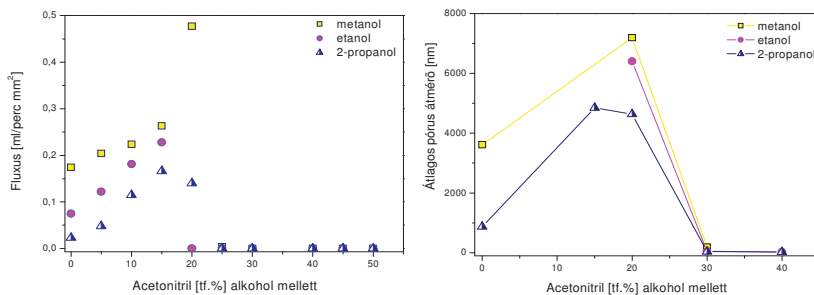
Az acetonitril mint mikropórusképző oldószer nem viselkedik nagyon másképp, mint az előbb bemutatott etilacetát oldószer. A különböző koncentrációban készített MetOH/acetonitril monolitoknak, (42. ábra) 10 kGy dózis felett a konverziója már teljes. A 35

w %-os minta konverziója a legmeredekebb lefutású és ezt követi a nagyobb arányban acetonnitrilt tartalmazó keverék.

Az acetonnitrillel készült monolit minták átfolyási sebességei hirtelen változást mutatnak 15 – 20 tf. %-nál (43. ábra). A bináris elegyben, ahogy egyre jobban közelít az alkohol keverék oldhatósági paramétere a DEGDMa oldhatósági paraméteréhez a polimerizáció egyre kisebb pórusokat hoz létre, mivel az oldószer jó közegnek bizonyul a monomerre nézve.

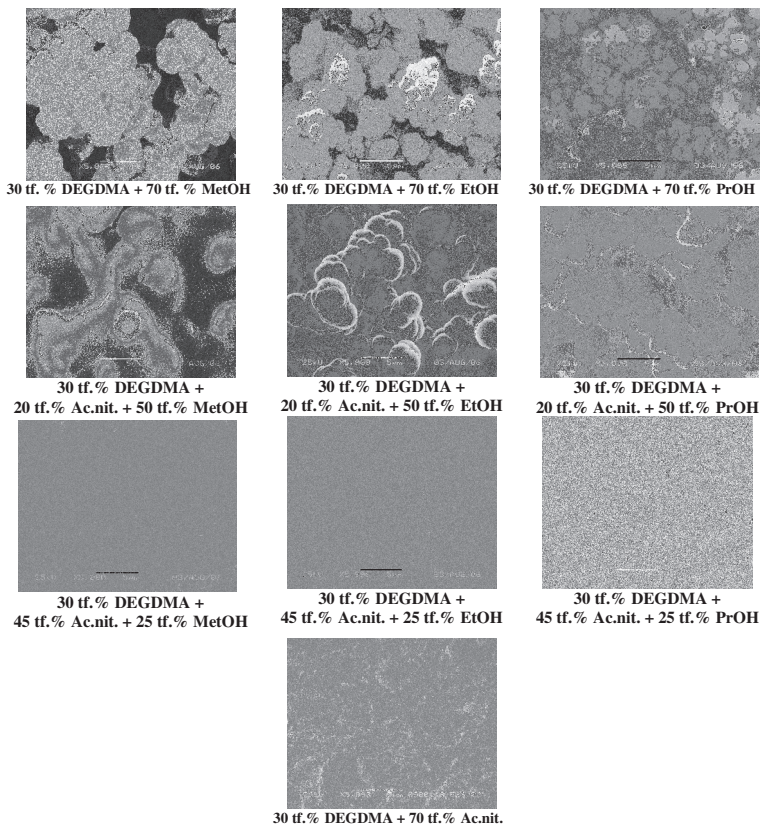


42. ábra: A DEGDMa konverziója különböző metanol/acetonnitril oldószer arányok esetén. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 10 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.



43. ábra: 30 tf.% DEGDMa + 35 tf.% acetonnitril + különböző alkohollal készített minták fluxusa (bal oldali ábra). Átlagos pórusátmérő (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 10 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

A fluxus mérésekor kapott eredményekből levont következtetések jó egyezést mutatnak az átlagos pórusátmérő adatokból levont következtetésekkel (43. ábra, jobb oldala). Lényeges különbség az etilacetátos mintákhoz képest az, hogy a 30 tf.% illetve annál több acetonnitril tartalmazó monolitok nem tartalmaznak mikropórusokat, amik növelhetnék a „hasznos” felületet.



44. ábra: A DEGMA-ból készített monolit morfológiai felvételei különböző alkohol/ acetonnitril oldószer arányok esetén. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

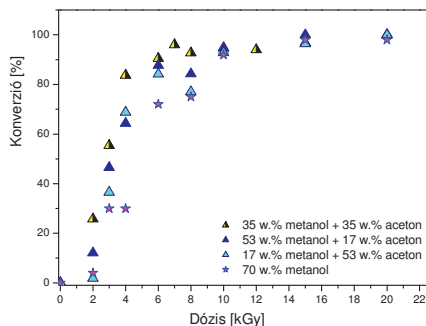
A nitrogén adszorpcióval mért felület a PrOH-val készült mintáknál kétszer nagyobb lett, mint ugyanazon koncentrációval készített MeOH minta esetében (16. táblázat). Ebben a

méréssorozatban már 25 tf.%-os acetonitril tartalom mellett nem lehet átfolyási sebességet mérni. Kisebb koncentrációval készített acetonitril mintáknál a mikropórus tulajdonság előbb jelentkezik, mint az etilacetát esetében.

Az acetonitrillel készült pórusos polimer monolitok pásztázóelektromikroszkópos felvételeit a 44. ábrában foglaltuk össze. Látható, hogy minél jobb oldószert használunk (MetOH-tól, mely rossz oldószert, a PrOH fele haladva, mely jobb oldószert) az acetonitril mellett, a jó pórusos tulajdonság megtartható nagyobb acetonitril koncentrációnál is. Ha a MetOH és EtOH esetében a minta 45 tf.%-ban tartalmaz acetonitrilt a monolit makropórusos jellege teljesen eltűnik, felcseréli egy nagyon apró pórusú felület.

4.4.2.3. Aceton/alkohol oldószerrerrel készült homopolimer monolitok

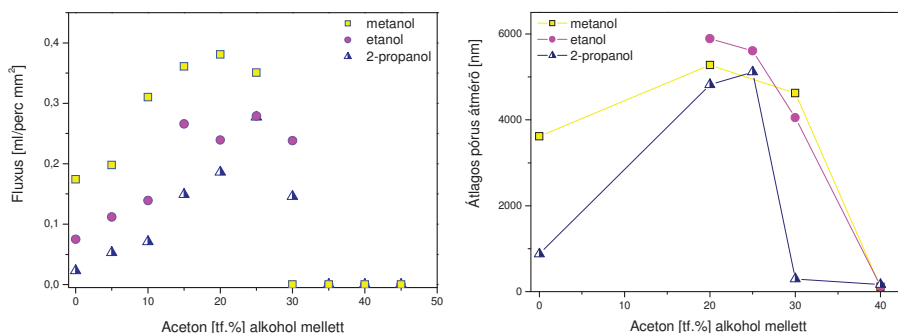
Az aceton/metanol keverék konverziója is hasonlóan viselkedik, mint az előbbieken bemutatott etilacetátos és acetinitriles oldószert keverékek (45. ábra). A fele-fele arányban használt oldószert keverékben a leggyorsabb a polimerizáció és a kicsapódás. A 100%-os konverziót 1 óra alatt el lehet érni, mindegyik oldószert keverékével.



45. ábra: A DEGMA konverziója különböző metanol/aceton oldószert arányokban. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 10 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

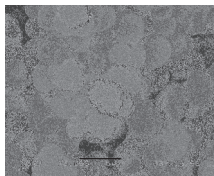
A fluxus érték maximuma hasonlóan az etilacetátos sorozathoz 20 és 25 tf.%-nál van (46. ábra, bal oldala). Az átfolyási sebesség alapján a pórusméretek változása a megszokott sorrendben változik: a metanollal készített minták a legnagyobb átfolyási sebességet adják, majd az etanolos minták következnek majd a propanolos sorozat. Ha megnézzük az átlagos pórusátmérő adatokat (46. ábra, jobb oldala) szembetűnik, hogy az etanolos minták pórusméretei a legnagyobbak, bár a fluxus értékek nem ezt mutatják. Ez az eltérés azzal

magyarázható, hogy bár az etanolos minták pórusmérete a legnagyobb, de ezeknek a pórusoknak a száma jóval kisebb, mint a metanollal készített mintában jelenlévő kisebb pórusoké, ez utóbbiak száma nagyobb a monolitban, így nagyobb átfolyási sebességet kapunk. A propanolos mintában sok mikropórus található (8. melléklet, 17. táblázat), ezek növelik a hasznos térfogatot a fluxus javára. Mind a három esetben, 35 tf.-os aceton mennyiségénél már nem lehetett átfolyási sebességet mérni.

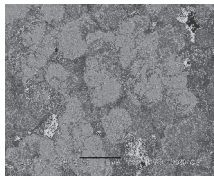


46. ábra: 30 tf.% DEGDMA + 35 tf.% aceton + különböző alkohollal készített minták fluxusa (bal oldali ábra). Átlagos pórusátmérő (jobb oldali ábra). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 10 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

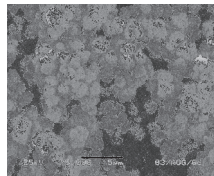
A SEM felvételeken is látható (47. ábra), hogy a 20 tf.-os acetont tartalmazó oldószerben készített minták pórusai a legnagyobbak, az itt bemutatott rendszerek közül. Ez az előbbi eredményekkel jól megegyezik. Ahogy az aceton koncentrációja nagyobb részt foglal el a binér elegyben, a mikropórusképző tulajdonságot az alkohol makropórusképző hatása nem tudja elnyomni, és nagyon kis pórussal rendelkező monolitokat tudunk előállítani.



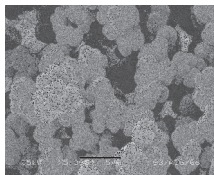
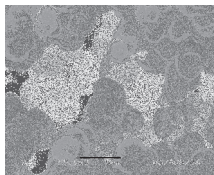
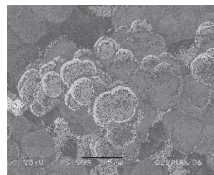
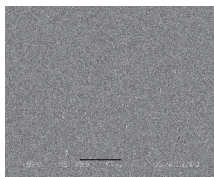
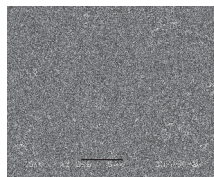
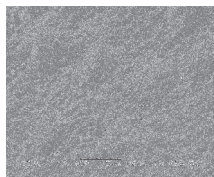
30 tf.% DEGDM + 70 tf.% MeOH



30 tf.% DEGDM + 70 tf.% EtOH



30 tf.% DEGDM + 70 tf.% PrOH

30 tf.% DEGDM +
20 tf.% Ac. + 50 tf.% MeOH30 tf.% DEGDM +
20 tf.% Ac. + 50 tf.% EtOH30 tf.% DEGDM +
20 tf.% Ac. + 50 tf.% PrOH30 tf.% DEGDM +
45 tf.% Ac. + 25 tf.% MeOH30 tf.% DEGDM +
45 tf.% Ac. + 25 tf.% EtOH30 tf.% DEGDM +
45 tf.% Ac. + 25 tf.% PrOH

30 tf.% DEGDM + 70 tf.% Ac.

47. ábra: A DEGDM-ből készített monolit morfológiai felvételei különböző alkohol/ aceton oldószer arányok esetén. A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 11 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

5. Folyadékkromatográfiás elválasztások

A szilárd monolitok morfológiája és pórusos tulajdonságai alapján, amelyek lehetővé teszik az eluensek gyors átfolyását a monolit teljes keresztmetszetében, nagy biztonsággal várható, hogy kiváló teljesítményt fognak mutatni nagy molekulású fehérjék és nukleinsavak elválasztásában. A monolit pórusos tulajdonsága és a felszínének kémiai tulajdonsága határozza meg, hogy milyen kromatográfiás területen lehet alkalmazni az adott monolitot.

Az általunk előállított mintákat folyadékkromatográfiás rendszerként felhasználva, előre elkészített komponensű keverékek szétválasztását vizsgáltuk. A keverékek tartalmaztak fehérjét (HSA – humán szérum albumin), aminosavakat (Phe – fenilalanin, Trp – triptofán, Tyr – tirozin, His – hisztidin), nukleobázisokat (T – timin, uracil, adenin, citozin) és nukleozidokat (guanozin, citidin, adenozin).

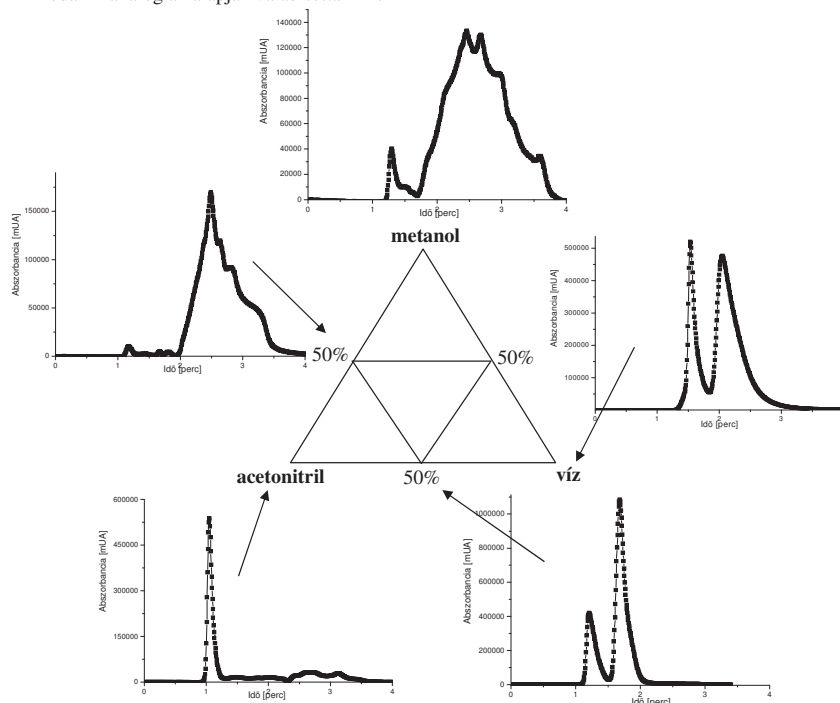
5.1. DEGDMA ko-HEA kolonna

A DEGDMA ko-HEA rendszer hidrodinamikai és morfológiai tulajdonságait a 4.3.2. fejezetben, oldószer hatását pedig 4.4.1.-es fejezetben mutattam be. Mivel ez a kolonna nem ismert az irodalomból, elsőként szisztematikusan megterveztem az elválasztás optimalizálását háromszög módszerrel – mely a 8. mellékletben megtalálható – milyen HEA koncentráció az ideális a jó elválasztás érdekében, szem előtt tartva az elválasztani kívánt anyagokat és a hozzá használható eluenseket.

Számos kísérletet végeztünk DEGDMA rendszerben a HEA koncentrációjának megállapítására optimális. Elsőként 5 tf.%-os HEA kolonnát készítettünk MetOH oldószerben: ezen a rendszeren azonban aminosav keveréket nem lehetett elválasztani. A következő kísérlet már a 18 tf.%-os HEA rendszeren történt, mivel a 23. ábrán látható, hogy az 5-12 tf.%-os HEA kopolimerek átfolyási karakterisztikája igen hasonló, ezért érdemes nagyobb HEA koncentrációval dolgozni. A 18 tf.%-os HEA monolit a lehető legnagyobb koncentrációjú kopolimer, amin még lehet fluxust mérni. Érdemes volt tehát evvel a koncentrációval kísérletezni, hogy a lehető leghidrofilebb felületű monolit kolonnával kísérjünk meg elválasztást elérni. Mivel a MetOH oldószerben készült monolitok kielégítően jó elválasztást nem adtak, így az egyetlen lehetőség arra, hogy a rendszer összetétele ne változzon, a pórusképző oldószer megváltoztatása volt. A 37. ábra adatai alapján elmondható, hogy az alkohol oldhatósági paraméterének csökkenésével az átfolyási

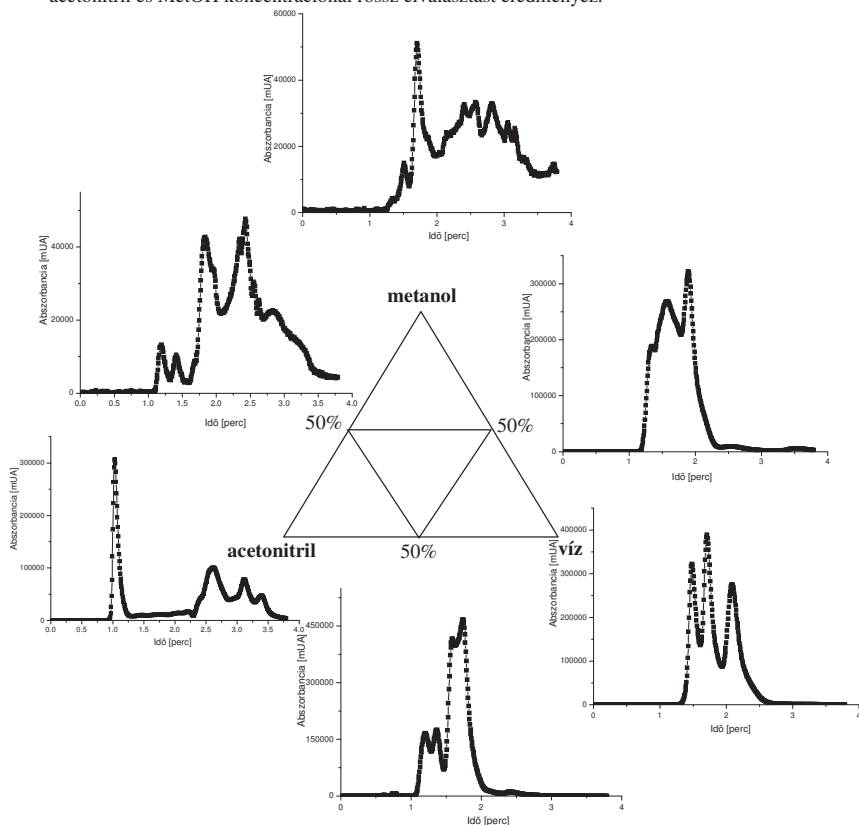
fluxus a MetOH-ról EtOH-ra átvérve a felére csökken. Tehát a monolit kémiai tulajdonságait változatlanul hagyva, 18 tf.% HEA-t alkalmazva – EtOH oldószerben a monolit pórusmérete lecsökken és várható a jobb elválasztás (a PrOH és ButOH oldószert tartalmazó rendszerben készült HEA kopolimerek pórusai olyan kicsik voltak, hogy azokat nem lehetett kolonnaként használni).

A kiválasztott kopolimer monolit kolonna elválasztását a háromszög módszer alkalmazásával optimalizáltuk. A mérés eredményeit mutatjuk be 18 tf.% HEA + 12 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH rendszerben készült kolonnán a 48. és 49. ábrákon. Az eluenseket irodalmi analógiák alapján választottam ki.



48. ábra: Háromszög módszerrel optimalizált folyadékkromatográfias mérések összefoglalása. A kolonna: 18 tf.% HEA + 12 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH, kolonna méret: 128 mm X 4 mm, anyag: BSA (első csúcs) + Trp (második csúcs), hullámhossz: 200 nm, áramlási sebesség: 0,8 ml/perc, inj.: 20 µl

Látható, hogy mind a két esetben a 18 tf.% HEA + 12 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH kolonnán igazán jó elválasztást vizes mozgófázis jelenlétében lehet elérni. A víz és kis mennyiségű acetonitril vagy MetOH keveréke ugyancsak jó eredményeket ad, de a nagy acetonitril és MetOH koncentrációnál rossz elválasztást eredményez.

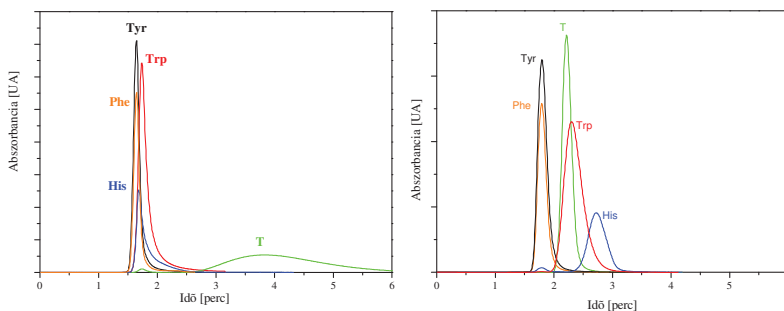


49. ábra: Háromszög módszerrel optimalizált folyadékkromatográfias mérések összefoglalása. A kolonna: 18 tf.% HEA + 12 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH, kolonna méret: 128 mm X 4 mm, anyag: HSA (első csúcs) + Tyr (második csúcs) + T (harmadik csúcs), hullámhossz: 200 nm, áramlási sebesség: 0,8 ml/perc, inj.: 20 µl

A következő elválasztásoknál a vizes mozgó fázist használtuk. A HEA rendszerek hidrofíl tulajdonsága miatt jó felhasználási területnek mutatkozik bioméiai szempontból

fontos vegyületek elválasztására (ezek az anyagok vízben jól oldódnak) és az elválasztás környezetvédelmi szempontok alapján fejlesztésre érdemes.

A 50. ábrán két különböző kolonna elválasztó képességét mutatjuk be aminosavak (His, Phe, Tyr, Trp) és nukleobázis (T) esetében. Az ábra bal oldalán található homopolimer kolonnán az elválasztás nem jó, a DEGDMA monolit nem tudja a kiválasztott anyagokat egymástól elválasztani. A kopolimer esetében az elválasztás ígéretesnek mutatkozik. A keresztkötött HEA, amikor a vízben megduzzad nem csak hidrophil jelleget ad a monolit felületének, de új pórus készletet is melyek csak a megduzzadt állapotban léteznek, és ezek elősegítik a jobb elválasztást.



50. ábra: Folyadékkromatográfiai mérés. A kolonna: 30 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH (bal oldali ábra), 18 tf.% HEA + 12 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH (jobb oldali ábra), kolonna méret: 128 mm X 4 mm, áramlási sebesség: 0,8 ml/perc, inj.: 20 µl, hullámhossz: 200 nm

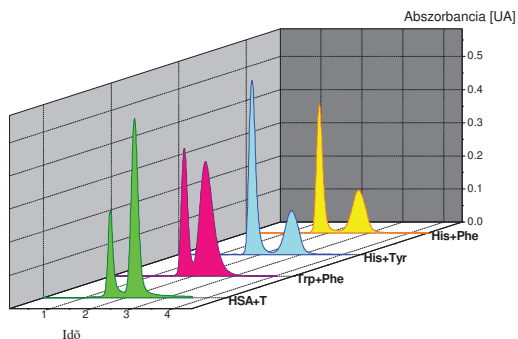
A HEA kolonna felhasználását elválasztásokban különböző mozgó fázisok alkalmazásával 48. és 49. ábrán már bemutattam. A HEA monolit esetében a tiszta vizes mozgó fázis volt a legeredményesebb az elválasztások során.

Mivel a szétválasztott vegyületek méretei a $\text{Trp} > \text{Tyr} > \text{Phe} > \text{His} > \text{T}$ sorrendben változnak, látható, hogy az elválasztás nem csak a méretkizáráson alapul. A két legjobban szétválasztható aminosav, Phe és His, a mérete közel azonos, viszont a Phe hidrofób aminosav (hidropátiaja¹¹: 2,8) a hisztidin pedig hidrophil (hidropátiaja: -3,2) [105]. Ezek az adatok megtalálhatók a 8. melléklet 14. táblázatában. Az aminosavak jobb szétválasztása a 18 tf.%-os HEA kolonnán a DEGDMA homopolimerhez képest, több hatás együttes eredménye: a HEA polimer megduzzad a vízben és ezáltal a kolonnát hidrophillé teszi, e mellett a megduzzadt gél pórusai mint egy „szitaként” viselkednek. A vegyületek szétválasztására ezen

¹¹ hidropátia: egyes fehérjék hidrophil vagy hidrofób tulajdonságai jellemzésére használt szám

gél szita méretkizárásán és az fordított fázisú kromatográfia kombinációjaként valósul meg (51. ábra).

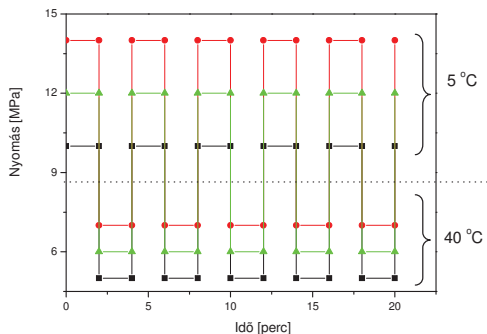
Természetesen a HSA és T elválasztása során a fő segítség a méretek óriási különbségéből adódik. Ez a mérés azt szemlélteti, hogy olyan nagy méretű anyagok, mint a HSA fehérje is elválasztható kisebb anyagoktól, így töményítésre is lehet használni a kolonnát.



51. ábra: Folyadékkromatográfiás mérés. A kolonna: 18 tf.% HEA + 12 tf.% DEGDMA/70 tf.% EtOH, kolonna méret: 128 mm X 4 mm, eluens: víz, áramlási sebesség: 0,8 ml/perc, inj.: 20 µl, hullámhossz: 200 nm

5.2. DEGDMA ko-NIPAAm kolonna

A ko-NIPAAm esetében LCST alatt a PNIPAAm hidrogél nyújtott konformációt vesz fel, és a kémiai tulajdonsága alapján hidrofíll. Mivel ilyen esetben a gél duzzadt állapotban van a pórusok felületén a folyadék szabad, akadálymentes átfolyását meggátolja. Ez alapján a fluxus drasztikus csökkenését várhatjuk (nagy nyomás ellenállás) a kolonnán LCST alatt. Ha viszont a hőmérsékletet növeljük mind a kémiai mind a fizikai tulajdonság megváltozik. A hidrofíll felület hidrofóbba válik, és a pórus átjárhatósága jobb lesz, mert a PNIPAAm hidrogél „összeszűkösödik”. (Az LCST felett a nyomás érték kicsi lesz.) Ezt a nyomás változást szemlélteti az 52. ábra. A polimer pórus méretének változtatása akár periódikusan is előidézhető a kolonna hőmérsékletének változtatásával. Az ábrán látható, hogy a MetOH-al előállított kopolimer 5 MPa, addig az EtOH-al előállított monolit 7 MPa különbséget mutat. (A kisebb pórusúval rendelkező ko-NIPAAm/ EtOH monolit nagyobb pórusméret változást tud előidézni.)



52. ábra: Különböző ko-NIPAAm kolonnák nyomásesés változásai két különböző hőmérsékleten.
Jelölés: **fekete** -10 w.% NIPAAm / 20 w.% DEGDMA / 70 w.% MetOH; **piros**-10 w.% NIPAAm / 20 w.% DEGDMA / 70 w.% EtOH; **zöld** – 10 w.% NIPAAm / 20 w.% DEGDMA / 35 w.% MetOH / 35 w.% EtOH

A ko-NIPAAm kolonna érzékenysége hőmérsékletre, olyan lehetőséget ad, hogy hőmérséklet programozással az elválasztás képesség nagy mértékben változtatható. Az ez irányú elválasztások még fejlesztésre várnak.

6. Összefoglalás, tézisek

A gamma-sugárzással indított polimerizáció és térhálósítás a monolitok előállításának viszonylag új és nagyon ígéretes módja. A módszer nagy előnye az iniciálás függetlensége a hőmérséklettől, valamint a homogén reakcióindítás a minta teljes térfogatában, függetlenül a kolonna paramétereitől. A töltet emiatt percekben belül elkészíthető a megfelelő kolonnában és az azonnal kromatográfiai rendszerbe köthető. A megfelelően kiválasztott monomer és szerves oldószer jelenlétében sugárzásos iniciálás segítségével térhálós polimer „magok” csapódnak ki az oldatból, ezek a további besugárzás hatására a szomszédok összekapcsolódásával növelik méreteiket, és végül kialakítják a pórusokkal rendelkező mátrixot. Ahhoz, hogy ezek a monolit rendszerek kolonnaként használjuk, a polimernek megfelelő arányú mikro- és makropórust kell tartalmaznia. A pórusszerkezet változtatható az oldószer és a monomer vegyület milyenségével és koncentrációjával, a dózissal és dózisteljesítménnyel, valamint a besugárzási hőmérséklettel.

A dolgozatban bemutatott eredményeket az alábbi tézispontokban foglaltam össze:

I.

a. Dietilénглиkol-dimetakrilát (DEGDMA) homopolimer monolitokon végzett átfolyási sebesség mérésekkel meghatároztam, hogy a megfelelően merev polimer váz előállításához legalább 20 kGy dózis szükséges. Kis dózis esetén a pórusszerkezet még nem alakult ki, a keresztkötések száma kicsi és a térháló laza szerkezetű. Az átfolyási sebesség és a pórusméret csökken a dózis növelésével.

b. Megfelelően merev polimer váz 10 kGy/h-nál nagyobb dózisteljesítményekkel állítható elő. A nagyobb dózisteljesítmény időegység alatt több gyök keletkezését jelenti, rövid idő alatt gyorsabban térhálósodnak a láncok, emiatt nagyobb pórusok keletkeznek, így nagyobb lesz az átfolyási sebesség.

c. A nagyobb hőmérsékletű besugárzás nagyobb átlagos pórusméretet eredményez. A polimer láncok sokkal könnyebben és gyorsabban mozognak nagyobb hőmérsékleten, a térhálósodás gyorsabban végbemegy, de a fázissztérválás is hamarabb bekövetkezik. Ugyanakkor, a növekedő hőmérséklet a polimer oldódását is elősegíti. Ennek következtében nagyobb hőmérsékleten a polimerizációs centrumok (magok) nagyobb molekulatömeggel rendelkező polimer láncokból állnak, melyek nagyobb gömböcskék és közöttük nagyobb üregek kialakulását eredményezik

d. A monomer koncentrációjának növelése a besugárzásra előkészített mintában az átfolyási sebesség csökkenésével jár, nagy koncentrációknál pedig nem mérhető átfolyás. Nagy DEGDMA koncentráció esetén a polimer nagymértékű térhálósodása miatt a pórusok méretei annyira lecsökkennek, hogy az eluens nem tud átfolyni a tölteten. Jó átfolyási jellemzőkkel rendelkező monolit 20-40 tf.% / 80-60 tf.% közötti monomer / oldószer arány esetén állítható elő.

II.

a. Kopolimer DEGDMA-HEA (2-hidroxietil-akrilát) monolitok esetén a 2-hidroxietil-akrilát komonomer arányának növelése nagyobb pórusméretet és a felület hidrofíli karakterének erősödését eredményezte.

b. Az N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) komonomer nagyobb koncentrációja ugyancsak pórusméret növekedését okozta. A NIPAAm nagy koncentrációja (>12 w.%) a biner monomer oldatban hidrogélt eredményez.

c. A butil-metakrilát (BMA) kopolimer esetén annak nagyobb aránya a növekvő pórusméret mellett a hidrofób és géles tulajdonságok erősödésével is jár.

d. Glicidil-metakrilát (GMA) komonomer használatakor az arány növelésével a pórusméret csökken, de nő a felület affinitása a fehérjék megkötésére.

III.

a. Homopolimer monolitok esetében az oldószerek két csoportba sorolhatók: bizonyos oldószerek (például acetón, acetónitril, etilacetát vagy tetrahidrofurán) kis pórusokat eredményeznek, míg mások (elsősorban az alkoholok) nagy pórusokat. Az eltérő viselkedést a monomer és a polimer oldhatóságának különbözősége okozza a két csoport oldószereiben.

b. A kopolimereknél az alkoholok oldhatósági paraméterének csökkenésével egyre kisebb pórusú monolitokat lehet előállítani. A pórusméret BMA<HEA<GMA irányba csökken különböző alkoholok használatakor.

c. Binér oldószerek használatakor, amikor az oldószer egy mikropórusképző (etilacetát, acetón, acetónitril, tetrahidrofurán) és egy alkohol (metanol, etanol, 2-propanol) keveréke, a maximális átfolyási sebesség a mikropórusképző 20-30 tf.%-os koncentrációja esetén volt elérhető. Az alkoholokkal tompítani lehet a szerves oldószerek erős mikropórusképző hatását.

IV. Ha funkciók csoportokkal rendelkező sugárzásos polimerizációval előállított polimer monolit folyadékkromatográfiás töltetek, alkalmasak nukleinsavak és aminosavak elválasztására fehérjéktől. Újszerű lehetőség a monolitok felhasználására (ko-NIPAAm

esetében) a hőmérséklet érzékenység kihasználásával, egyszerű egy lépéses technikával a mérés alatt a polimer pórusméreteinek változtatása, amit könnyedén lehet alkalmazni az elválasztás során. Az ilyen típusú mérések szelektívebb elválasztást ígérnek.

A kidolgozott módszerrel előállított kolonna töltetek jó helyettesítői lehetnek a már eddig alkalmazott hő- és fotoiniciált polimerizációval előállított monolit tölteteknek. Környezetvédelmi szempontok alapján ígéretesnek tűnik a 2-hidroxietil-akrilát és N-izopropil-akrilamid komonomert tartalmazó monolit kolonna, melynél elkerülhető a szerves oldószer eluensek használata.

7. Irodalomjegyzék

1. Wojnárovits, L., Sugárkémia, Akadémiai Kiadó, Bp., (2007)
2. Pukánszky, B., Műanyagok, Műegyetemi Kiadó Jegyzet száma: 65011, (2003)
3. Dobó, J., Gyakorlati sugárkémia, Műszaki Könyvkiadó, Bp., (1967)
4. Van Herk, A.M., Makromol. Theory. Simul. 9, 433 (2000)
5. Swallow, A.J., Radiation Chemistry Introduction, Longman, London, (1973)
6. Moldvai, I., Polimerek előállítás és feldolgozása, Tankönyvkiadó, Bp., (1991)
7. Buchmeiser, M.R., Polym. 48, 2187 (2007)
8. Hjertén, S., Li, Y.M., Liao, J.L., Mohammad, J., Nakazato, K., Pettersson, G., Nature 356, 810 (1992)
9. Hjertén, S., Nakazato, K., Mohammad, J., Eaker, D., Chromatog. 37, 287 (1993)
10. Buchmeiser, M. R., J. Chrom. A. 918, 233 (2001)
11. Svec, F., Fréchet, J.M.J., Macromol. 28, 7580 (1995)
12. Viklund, C.F., Svec, F., Fréchet, J.M.J., Chem. Mater. 8, 744 (1996)
13. Svec, F., Fréchet, J.M.J., Anal. Chem. 64, 820 (1992)
14. Yu, C., Xu, M., Svec, F., Fréchet, J.M.J., J. Polym. Sci. Part. A. Polym. Chem. 40, 755 (2002)
15. Viklund, C., Pontén, E., Glad, B., Irgum, K., Chem. Mater. 9, 463 (1997)
16. Yu, C., Davey, M.H., Svec, F., Fréchet, J.M.J., Anal. Chem. 73, 5088 (2001)
17. Bernabé-Zafón, V., Beneito-Cambra, M., Simó-Alfonso, E.F., Herrero-Martínez, J.M., J. Chromatog. A. 1217, 3231 (2010)
18. Sáfrány, Á., Beiler, B., László, K., Svec, F., Polym. 46, 2862 (2005)
19. Beiler, B., Sáfrány, Á., Rad. Phys. Chem. 76, 1351 (2007)
20. Bandari, R., Knolle, W., Prager-Duschke, A., Buchmeiser, M.R., Macromol. Rapid Commun. 28, 2090 (2007)
21. Bandari, R., Knolle, W., Prager-Duschke, A., Glasel, H.J., Buchmeiser, M.R., Macromol. Chem. Phys. 208, 1428 (2007)
22. Tsujioka, N., Hira, N., Aoki, S., Tanaka, N., Hosoya, K., Macromol. 38, 9901 (2005)
23. Hosoya, K., Hira, N., Yamamoto, K., Nishimura, M., Tanaka, N., Anal. Chem. 78, 5729 (2006)
24. Matyjaszewski, K., Macromol. 26, 1787 (1993)
25. Sinner, F., Buchmeiser, M.R., Tessadri, R., Mupa, M., Wurst, K., Bonn, G.K., J. Am. Chem. Soc. 120, 2790 (1998)
26. Buchmeiser, M.R., Atzl, N., Bonn, G.K., J. Am. Chem. Soc. 119, 9166 (1997)
27. Buchmeiser, M.R., Tessadri, R., Seeber, G., Bonn, G.K., Anal. Chem. 70, 2130 (1998)
28. Kenneth, C.S., Ghanemb, A., Honb, W.B., Emily, F.H., Paul, R.H., Anal. Chim. Acta. 652, 22 (2009)
29. Ngola, S.M., Fintschenko, Y., Choi, W.Y., Shepodd, T.J., Anal. Chem. 73, 849 (2001)
30. Potter, O.G., Hilder E.F., J. Sep. Sci. 31, 1881 (2008)
31. Svec, F., J. Chromatog. B. 841, 52 (2006)
32. Svec, F., Krenkova, J., LCGC LC Column Technology Supplement, 2008 (www.chromatographyonline.com)
33. Chuda, K., Jasik, J., Carlier, J., Tabourier, P., Druon, C., Coqueret, X., Rad. Phys. Chem. 75, 26 (2006)
34. Svec, F., Fréchet, J.M.J., Ind. Eng. Chem. Res. 38, 34 (1999)
35. Svec, F., Peters, E., Sykora, D., Yu, C., Fréchet, J.M.J., J. High. Resolut. Chromatogr. 23, 3 (2000)
36. Svec, F., J. Chromatog. B. 841, 52 (2006)

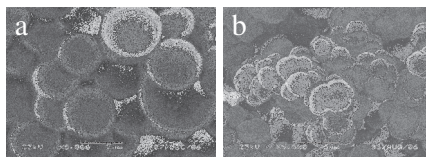
37. Svec, F., *J. Sep. Sci.* 27, 747 (2004)
38. Svec, F., Huber, C.G., *Anal. Chem.* 78, 2100 (2006)
39. Hilder, E.F., Svec, F., Frechet, J.M.J., *J. Chromatogr. A.* 1044, 3 (2004)
40. Peters, E.C., Svec, F., Frechet, J.M.J., *Adv. Mater.* 11, 1169 (1999)
41. Righetti, P.G., *J. Chromatogr. A.* 698, 3 (1995)
42. Buchmeiser, M.R., *Macromol. Rapid. Commun.* 22, 1081 (2001)
43. Josic, D., Buchacher, A., Jungbauer, A., *J. Chromatogr. B.* 752, 191 (2001)
44. Stachowiak, T.B., Svec, F., Frechet, J.M.J., *J. Chromatogr. A.* 1044, 97 (2004)
45. Jungbauer, A., *J. Chromatogr. A.* 1065, 3 (2005)
46. Svec, F., Deyl, Z., Tennikova, T.B., *J. Chromatogr. Lib.* 67, V (2003)
47. Yosida, M., Asano, M., Kaetsu, I., Morita, Y., *Radiat. Phys. Chem.* 30, 39 (1987)
48. Naka, Y., Kaetsu, I., Yamamoto, Y., Hayashi, K., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 29, 1197 (1991)
49. Naka, Y., Yamamoto, Y.J., Hayashi, K., *Radiat. Phys. Chem.* 40, 83 (1992)
50. Naka, Y., Yamamoto, Y.J., *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 30, 1287 (1992)
51. Naka, Y., Yamamoto, Y.J., *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 30, 2149 (1992)
52. Grasselli, M., Smolko, E., Hargittai, P., Sáfrány, Á., *NIMB.* 185, 254 (2001)
53. Sáfrány, Á., Beiler, B., Grasselli, M., POLYCHAR-10. World Forum on Polymer Applications and Theory, January 8-10, 2002, Denton, Texas, USA. Book of Abstracts p. 65.
54. Nguey, A.M., Irgum, K., *Chem. Mater.* 18, 6308 (2006)
55. Svec, F., *LC Column. Tech.* 2 (2003)
56. Potter, O.G., Hilder, E.F., *J. Sep. Sci.* 31, 1881 (2008)
57. Svec, F., *J. Chromatogr. B.* 841, 52 (2006)
58. Petro, M., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *Biotech. Bioeng.* 49, 355 (1996)
59. Xie, S., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *Polym. Prepr.* 38, 211 (1997)
60. Kwakman, P.J.M., Brinkman, U.A.T., *Anal. Chim. Acta.* 266, 175 (1992)
61. Pontén, E., Viklund, C., Irgum, K., Bogen, S.T., Lindgren, A.N., *Anal. Chem.* 68, 4389 (1996)
62. Xie, S.F., Svec, F., Frechet, J.M.J., *Chem. Mater.* 10, 4072 (1998)
63. Peters, E.C., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *Adv. Mater.* 9, 630 (1997)
64. Wei, X., Qia, L., Yang, G., Wang, F., *Talanta* 79, 739 (2009)
65. Schweitz, L., Andersson, L.I., Nilsson, S., *Anal. Chim. Acta.* 435, 43 (2001)
66. Matsui, J., Kato, T., Takeuchi, T., Suzuki, M., Yokoyama, K., Tamyia, E., Karube, I., *Anal. Chem.* 65, 2223 (1993)
67. Nilsson, K., Lindel, J., Norrlov, O., Sellergren, B., *J. Chromatogr.* 680, 57 (1994)
68. Schweitz, L., Andersson, L.I., Nilsson, S., *Chromatogr. Suppl.* 1 49, S93 (1999)
69. Schweitz, L., Andersson, L.I., Nilsson, S., *J. Chromatogr. A.* 792, 401 (1997)
70. Schweitz, L., Andersson, L.I., Nilsson, S., *J. Chromatogr. A.* 817, 5 (1998)
71. He, B., Tait, N., Regnier, F., *Anal. Chem.* 70, 3790 (1998)
72. Kutter, J.P., Jacobson, S.C., Matsubara, N., Ramsey, J. M., *Anal. Chem.* 70, 3291 (1998)
73. Vlakh, E.G., Tennikova, T.B., *J. Chromatogr. A.* 1216, 2637 (2009)
74. Minakuchi, H., Nakanishi, K., Goga, N., Ishizuka, N., Tanaka, N., *Anal. Chem.* 68, 3498 (1996)
75. Petro, M., Svec, F., Gitsov, I., Fréchet, J.M.J., *Anal. Chem.* 68, 315 (1996)
76. Svec, F., Frechet, J.M.J., *Biotechnol. Bioeng.* 48, 476 (1995)
77. Svec, F., Frechet, J.M.J., *J. Chromatogr.* 702, 89 (1995)
78. Svec, F., Frechet, J.M.J., *Chem. Mater.* 6, 707 (1995)
79. Svec, F., Peters, E.C., Sykora, D., Fréchet, J.M.J., *J. Chromatogr. A.* 887, 3 (2000)
80. Peters, E.C., Petro, M., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *Anal. Chem.* 70, 2288 (1998)
81. Pucci, V., Raggi, M.A., Svec, F., Frechet, J.M.J., *J. Sep. Sci.* 27, 779 (2004)

82. Peters, E.C., Petro, M., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *Anal. Chem.* 69, 3646 (1997)
83. Josic, D., Buchacher, A., *J. Biochem. Biophys. Methods.* 49, 153 (2001)
84. Pan, Z., Zou, H., Mo, W., Huang, X., Wu, R., *Anal. Chim. Acta.* 466, 141 (2002)
85. Luo, Q., Zou, H., Zhang, Q., Xiao, X., Ni, J., *Biotech. Bioeng.* 80, 481 (2002)
86. Bedair, M., Rassi, Z.E., *J. Chromatogr. A.* 1079, 236 (2005)
87. Xie, S., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *J. Chrom. A.* 755, 65 (1997)
88. Xie, S., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 35, 1013 (1997)
89. Sykora, D., Peters, E.C., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *J. Macromol. Mater. Eng.* 275, 42 (2000)
90. Shen, T.C., *J. Chromatogr. Sci.* 30, 239 (1992)
91. Shen, T.C., Fong, M.M., *J. Chromatogr. Sci.* 32, 36 (1994)
92. Ji, Z., Major, R.E., *LC-GC* 16, 620 (1998)
93. Xie, S., Allington, R.W., Fréchet, J.M.J., Svec, F., *Adv. Biochem. Eng./ Biotech.* 76, 87 (2002)
94. Gregg, J., Sing, K.S.W., Academic Press, London and New York, 1967
95. Sáfrány, Á., Beiler, B., IAEA-TECDOC-1465, 53 (2005)
96. Yosida, M., Asano, M., Kaetsu, I., Morita, Y., *Radiat. Phys. Chem.* 30, 39 (1987)
97. Hosoya, K., Sawada, E., Kimata, K., Araki, T., Tanaka, N., *Macromol.* 27, 3973 (1994)
98. Lee, Y.M., Ihm, S.Y., Shim, J.K., Kim, J.H., *Polym.* 36, 81 (1995)
99. Ogata, T., Nonaka, T., Kurihara, S., *J. Memb. Sci.* 103, 159 (1995)
100. Kikuchi, A., Okano, T., *Prog. Polym. Sci.* 27, 1165 (2002)
101. Hemström, P., Nordborg, A., Irgum, K., Svec, F., Fréchet, J.M.J., *J. Sep. Sci.* 29, 25 (2006)
102. Coufal, P., Čihák, M., Suchánková, J., Tesařová, E., Bosáková, Z., Štulík, K., *J. Chrom. A.* 946, 99 (2002)
103. Tang, M., Cao, X., Liu, Z., Wu, X., Gance, D., *Proc. Biochem.* 34, 857 (1999)
104. Kyte, J., Doolittle, R., *J. Mol. Biol.* 157, 105 (1982)
105. Pokol Gy., Sztatizs J., *Analitikai kémia I.*, Műegyetemi Kiadó, Jegyzet száma: 65028, 1999
106. Burger, K., *Az analitikai kémia alapjai*, Kémia és műszeres elemzés, Alliter Kiadó, 2002
107. Sadek, P.C., *The HPLC solvent guide (second edition)*, Wiley-Interscience, New York, 2002

8. Melléklet

8.1. A kromatográfiás elválasztás általános jellemzése és alapfogalmai:

A kromatográfiás méréseknél fontos, hogy a minta viszonylag rövid idő alatt jól váljon szét a kolonnán és komponensei jól elkülönülő kromatográfiás csúcsokat adjanak [105]. A folyadékkromatográfiában (LC) az elválasztást mind az álló-, mind a mozgófázis minősége befolyásolja. Az állófázis tulajdonságait és a mozgófázis összetételét egymással összhangban kell megválasztani. A kolonnák 1-4 mm belső átmérőjű, 100-300 mm hosszúságú acél- vagy vastag falú üvegcsőből készülhetnek. A sávkiszéledés csökkentése végett a csatlakozásoknál és a tömítéseknél a holttereket a lehető legkisebbre kell csökkenteni. A kolonna töltete gyakran apró szemcséjű (2-40 μm átmérőjű) adszorbens, általában szilikagél, alumínium-oxid esetleg aktív szén. Az 53.a ábrán egy phenogél töltet elektronmikroszkópos felvétele látható, míg az 53.b ábrán monolit töltetről készült. A folyadékkromatográfiában a kolonnákat leggyakrabban szobahőmérsékleten használják, azonban lehetőség van más hőmérsékleten történő alkalmazásra is [106].



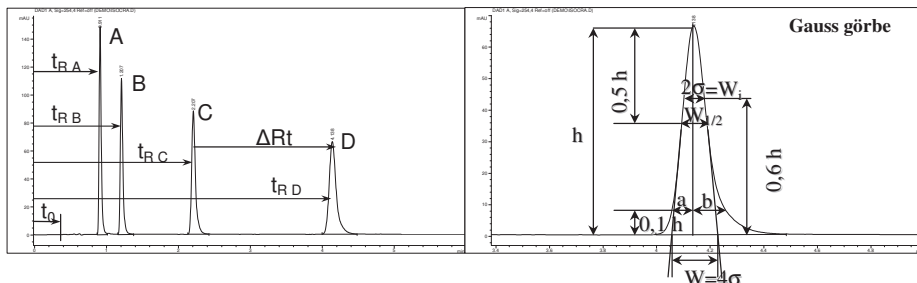
53. ábra: Elektronmikroszkópos felvételek phenogél (a) és monolit (b) töltetéről

Az 54. ábrán láthatóak a jellegzetes folyadék kromatogramok. Az elválasztás jellemezhető a 12. táblázatban feltüntetett adatokkal.

X tengelyen: idő (elúciós idő); Y tengelyen: a detektorjel intenzitása

t_R : retenciós idő (komponensenként eltérő)

t_0 : holtidő



54. ábra: Kromatogram (bal oldali ábra); Csúcs jellemzők (jobb oldali ábra)

12. táblázat: A kromatográfiás elválasztás során használt összefüggések

redukált retenciós idő	$t_R = t_R - t_0$
retenciós tényező (kapacitási tényező)	$k = (t_R - t_0)/t_0 = (V_R - V_0)/V_0$
relatív retenciós idő	$RRT = t_{R,A}/t_{R,C}$
retenciós térfogat; (v : az eluens áramlási sebessége)	$V_R = v \cdot t_R$
holttérfogat	$V_0 = v \cdot t_0$
megoszlási hányados; V_S : az állófázis térfogata	$D = k \cdot (V_0/V_S)$
elválasztási tényező α (régén szelektivitási tényező)	$\alpha_{CD} = k_D/k_C$
	$\alpha_{CD} = (t_{RD} - t_0)/(t_{RC} - t_0)$
szimmetria tényező ($T = 1$ ideális esetben)	$T = a/b$
csúcsfelhasadás	$R_s = 2\Delta R t^* (W_C/W_D)$
elméleti tányérszám	$H = 16 \cdot (t_R/W)^2 = 5,54 \cdot (t_R/W_{1/2})^2$
felbontás	$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k}{k + 1}$

A „jó” módszer: szelektív ($\alpha > 1$)
 hatékony $N > 1000$
 jó felbontóképességgel rendelkezik $R_s > 1,5$

A rövidítések az ábrán fel vannak tüntetve.

8.2. A Hildebrand oldhatósági paraméter és elmélete

Szerves vegyületek oldhatósági paramétereit a Hildebrand egyenletből számíthatók, amely a kohéziós energia sűrűség négyzetgyökét tekinti oldhatósági paraméternek (δ).

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{D(\Delta H_v - RT)}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Amint azt az összefüggésből látható az oldhatósági értékek számításához a sűrűség (D), a molekula tömeg (M), Kelvin hőmérséklet (T) és a párolgáshő (ΔH) ismerete szükséges.

Az ún. „Hildebrand paraméterek” nagyrészt jellemzik a két egyedi molekula közötti energia kölcsönhatást. Levezethetők majdnem minden vegyületre. Tapasztalat szerint, majdnem azonos Hildebrand paraméterrel rendelkező két anyag könnyen lép egymással kölcsönhatásba. A kis Hildebrand paraméterek apoláris, hidrofób, a nagy értékek pedig poláris, hidrofíli kölcsönhatást jeleznek. ($\delta \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) = 0,48888 x $\delta \text{ (MPa}^{1/2}$)

13. táblázat: Oldhatósági paraméterek

Anyag	Számított, régi $\delta \text{ [H]}^a$	Számított $\delta \text{ [H]}^b$	Számított $\delta \text{ [H]}^c$
Monomerek			
DEGDMA $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$	8,5	9,8	9,9
HEA $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$		12,3	11,9
GMA $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$		10,2	9,9
BMA $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$		8,5	8,8
NIPAAm $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$		13,1	11,9
Dietyl-amin $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}$			
Oldószer			
Metanol	14,5	16,1	
Etanol	12,7	13,4	
Izo-Propanol	11,9	12,3	
butanol	11,4	11,5	
Aceton	9,9	10,1	
THF	9,1	9,4	
Etilacetát	9,1	9,1	
Acetonitril	11,9	12,5	

^a Handbook of Chemistry and Physics 58TH edition 1977-1978, CRC Press ($H = \text{cal cm}^{-3}$)^{1/2}

^b <http://www.pirika.com/chem/TCPEE/SP/ourSP.htm>

^c <http://home.earthlink.net/~silchemy/index.htm>, spcalc5; silchemy

Én a kijelölt adatokkal számoltam, mert a program egyszerű és nem lehet vele hibázni.

Monomer keverékek esetében a Hildebrand oldhatósági paraméter

Az monomer keverék Hildebrand paraméterét az egyes komponensek koncentrációval súlyozott átlagként határozzuk meg.

18 tf.% HEA/12 tf.% DEGDMA $\delta = (0,6 \cdot 12,25 + 0,4 \cdot 9,8) = 11,27 \text{ H}$

18 tf.% GMA/12 tf.% DEGDMA $\delta = 10,04 \text{ H}$

18 tf.% BMA/12 tf.% DEGDMA $\delta = 9,2 \text{ H}$

18 tf.% NIPAAm/12 tf.% DEGDMA $\delta = 11,78 \text{ H}$

12 tf.% HEA/18 tf.% DEGDMA $\delta = 10,8 \text{ H}$

12 tf.% GMA/18 tf.% DEGDMA $\delta = 9,96 \text{ H}$

12 tf.% BMA/18 tf.% DEGDMA $\delta = 9,28 \text{ H}$

12 tf.% NIPAAm/18 tf.% DEGDMA $\delta = 11,12 \text{ H}$

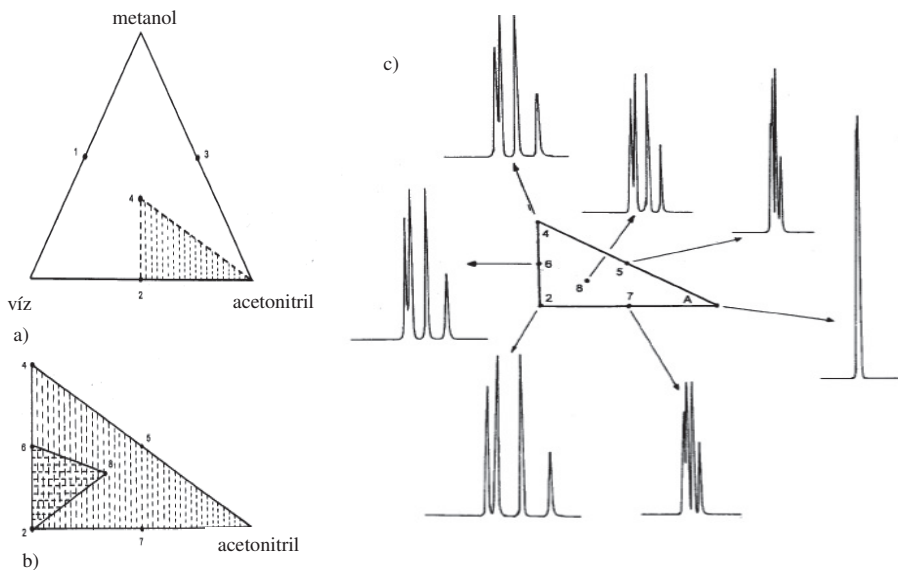
A 0,6 az egyik szorzó, mert a monomer 30 tf.% ezt veszem 100%-nak és ez alapján számolom ki a 18 tf.% és 12 tf.%-ot. ($18/30=0,6$; $12/30=0,4$)

8.3. A háromszög módszer

A háromszög módszerben két típus létezik. Az egyik az oldószer szelektivitásának a matematikai reprezentációján, a másik az általános kromatográfiás ismereteken alapszik. Ezekhez az optimalizációs folyamatokhoz hasonló átfogó stratégiát használunk, mint: egyszerre 3 változót módosítunk, amelyek befolyásolják a retenciók időt (itt a 3 oldószer mobilis fázisának összetétele) és az eredményt használjuk vezérfonalként a kísérlet következő sorozatának kiválasztásakor. Az első cél, hogy megfelelő felbontást kapjunk a csúcsok között. Az univerzális cél pedig az, hogy ezt kibővítve minimalizáljuk a mérési időt [107].

Tekintsük általános megközelítésként ezt az optimalizálási tervezést a fordított fázisú kolonnára (C18) mint az az 55. ábrán látható. A háromszög mindegyik csúcsa egy önálló mobilis fázis összetételt jelöl. Itt a pontok 100% metanolt, acetonitrilt és vizet jelentenek. A pontok az oldalak mentén a 2 komponens keverékét adják mobilis fázisként. Az 1,2,3 pontok jelölik az 50/50%-os metanol/víz; víz/acetonitril; metanol/acetonitril keveréket. A háromszög belső pontjaiban a mozgófázist 3 komponens keveréke jelenti (a) ábra). Tehát a 4 pont jelöli az 1/1/1 metanol/acetonitril/víz mozgó fázist.

Az optimalizálási folyamat során mindegyik pontban (adott mozgó fázis összetételnél) végzünk elválasztást, és kihagyjuk azokat amelyek "kevésbé megfelelő" eredményt szolgáltatnak. Ezt követően, a 3 legjobb felbontást adó mozgó fázis egy új háromszög csúcsait alkotják (b) ábra). A következő kísérlet sorozatot pedig ettől a 3 ponttól szerkesztjük tovább. A fenti példában, ha a legjobban elfogadható eredményt a 4, 2 és az acetonitril pontokban kaptuk, akkor a következő kísérleteket az 5,6,7 és 8-as pontokban végezzük (b) ábra). Ennek a folyamatnak a sikeres iterációja ahhoz vezet, hogy a legjobb szétválasztást kapjuk. Ez az optimális séma használható bármilyen korlátlanul elegyedő három oldószernél.



55. ábra: A háromszög módszer sematikus ábrán bemutatva.

14. táblázat: Aminosavak hidropátíája

Aminosavak	Rövidítés	Hidropátia [104]	Hidrofil/Hidrofób
fenil-alanin	Phe	2,8	hidrofób
tirozín	Tyr	-1,3	hidrofil
triptofán	Trp	-0,9	hidrofil
hisztidin	His	-3,2	hidrofil

Higanypenetrációs vizsgálat elmélete:

A porozitás és pórusméret-eloszlás meghatározásának egyik módszere a higanypenetrációs módszer, amely a nem nedvesedő folyadékok kapillárisokban való viselkedésén alapul. Kör keresztmetszetű, r sugarú kapillárisban a nem nedvesítő folyadékot kinyomni igyekvő erő:

$$F_1 = -2\pi \gamma \cos\Theta$$

Ahol:

F₁ a kapilláris erő, N, mkg/s² γ a felületi feszültség, N/m, kg/s²
r a kapilláris sugara, m Θ a nedvesedési szög

Ezzel szemben hat a külső nyomásból eredő erő

$$F_2 = \pi r^2 p$$

Ahol:

F₂ a nyomó erő, N, mkg/s² **p** a külső nyomás, Pa, N/m², kg/m s²

Egyensúlyban:

$$F_1 = F_2$$

$$-2\pi r \gamma \cos\Theta = \pi r^2 p$$

Ebből:

$$r = -2 \gamma \cos\Theta / p$$

Higanyt használva, a felületi feszültség 0,480 N/m², a nedvesedési szög 141,3°, így az összefüggés:

$$r = 7500/p$$

A készülék jellegéből adódóan a nyomást túlnyomásban (att) lehet csak mérni, és ha a pórusugarat nm-ben akarjuk megkapni, akkor a közelítő összefüggés:

$$r = 7500/p_t + 1$$

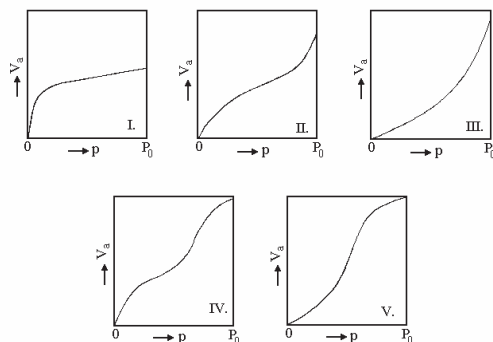
Ahol: p_t a túlnyomás, att

A poroziméter 1 és 1000 att nyomáshatárok között dolgozik, így a 7,5 és a 7500 nm közötti pórusok térfogata és eloszlása határozható meg segítségével.

Nitrogén adszorpció elmélete:

Legáltalánosabb az I. típusú izoterma, amelyre az a jellemző, hogy kisnyomásokon az adszorbeált fajlagos gáztérfogat meredeken nő, majd a növekedés fokozatosan kisebbé válik, sőt egyes esetekben gyakorlatilag teljesen megszűnik. Kizárólag I. típusú izoterma fordul elő kemisorpció esetén, valamint akkor, ha a hőmérséklet az adszorptívum kritikus hőmérséklete felett van. Ha az izoterma felvételénél a hőmérséklet az adszorptívum kritikus hőmérséklete

alatt van, gyakori még a II. és a IV. típusú is. Ezek kezdeti szakasza hasonló az I. típushoz, de még a határérték elérése előtt inflexiós pont jelentkezik rajtuk, meredekségük megnő, a IV. típus a telítési nyomás előtt ellapul, a II. nem. A III. és V. típusú izoterma ritkán fordul elő.



56. ábra: A fizikai adszorpció izotermáinak öt főtípusa.

Az adszorpcióval ellentétes folyamat a deszorpció. Csökkentve a gáztér nyomását, megvárva az egyensúly beállását, felvehető a deszorpció izoterma. A termodinamikai egyensúly alapvető kritériuma, hogy az így felvett görbe rajta fusson az adszorpció izotermán. Sok esetben azonban az tapasztalható, hogy a nyomás csökkentésekor kezdetben az adszorbeált fajlagos gáztérfogat alig csökken, később azonban az adszorpció ágánál sokkal meredekebben változik, míg végül befutva az adszorpció ágába, azzal együtt halad. A két ág különválását és újra egyesülését hiszterézisnek nevezik. A hiszterézishurok kialakulásából az következik, hogy az adszorpció-deszorpció egyensúly mellett még valamilyen más folyamat is jelentkezik, amely nem tud gátlásmentesen végbemenni. Meg kell jegyezni, hogy hiszterézis csak gőzök adszorpciójakor jelentkezik, és csak olyan adszorbenseken, amelyek összefüggő pórusszerkezettel rendelkeznek. Rendkívül apró (10^{-4} és 10^{-7} cm), különálló szemcsés adszorbenseken hiszterézis nem lép fel. A hiszterézis tehát az adszorbens pórusszerkezetével, az abban lejátszódó folyamatokkal kapcsolatos. Az adszorpció kezdetekor a relatív nyomás növelésével a gázmolekulák a pórusok falán adszorbeálódnak, majd kialakul egy monomolekuláris réteg. Ha az adszorbens csak ún. mikropórusokat tartalmaz, akkor ezek a monomolekuláris réteg kialakulásakor teljesen feltöltődnek, a relatív nyomás további növelésekor adszorpció már nem következik be. Ilyen pórusszerkezetű adszorbenseknél a

deszorpció során hiszterézis nem lép fel. Ha a mikropórusokhoz kapcsolódva nagyobb, ún. mezopórusok is vannak az adszorbensben, akkor a relatív nyomás további növelésével, a plurimolekuláris réteg kialakulásával párhuzamosan, a pórusok legszűkebb részeiben megkezdődik az adszorptívum kondenzációja (kapillárkondenzáció). Az egyensúlyi gőznyomás elérése előtti kapilláris kondenzáció annak a következménye, hogy a szűk pórusokban kialakuló folyadék felületének kicsi a görbületi sugara, és minél kisebb ez a sugár, annál kisebb az a gőznyomás, amely vele egyensúlyban van. A pórusokba hatolt gőz mindaddig fog kondenzálódni, amíg tenziója egyenlővé nem válik a külső tér gőznyomásával. Minél nagyobb a külső tér gőznyomása, annál nagyobb méretű pórusok telnek meg kondenzátummal. A kapilláris kondenzáció bekövetkeztét az adszorpciós izoterma meredek emelkedése jelzi.

Csökkentve a kondenzátummal telített pórusok feletti gőznyomást (deszorpció), a pórusokból kondenzátum fog elpárologni (kapillárpárolgás) mindaddig, amíg a folyadék tenziója egyenlővé nem válik a külső tér gőznyomásával. Mezopórusokat is tartalmazó adszorbensek esetén ilyenkor mindig fellép a hiszterézis jelensége.

Fajlagos felület

A felület fogalma alatt egy szilárd és egy fluidum közötti határfelület értendő. Külső és belső felületet szokás megkülönböztetni. A külső felület a szilárd anyag geometriai méretéből adódik, a belső a pórusok felületéből. A belső felület gyakran két-, három nagyságrenddel nagyobb, mint a külső. A fajlagos felület a szilárd anyag egységnyi térfogatára vagy tömegére vonatkoztatott felület.

15. táblázat: Etilacetát/alkoholok elegyekben készített monolitok pórus tulajdonságainak jellemzésére szolgáló adatok.

Etilac. koncentráció (%)/MetOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^{a12} , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total} ¹³	V _{Hg} ¹⁴	V _{BJH} ¹⁵ 10 ⁻³	V _{mikro} ¹⁶ 10 ⁻⁵		
20	1,6	1,6	1,6	4	6451	0,97
30	1,6	1,6	1,5	4	6834	0,94
40	1,5	1,5	24	11	590	10,4
Etilac. koncentráció (%)/EtOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,6	1,6	3,3	1	4938	1,3
30	1,5	1,5	1,9	1	5669	1
40	1,5	1,5	4,7	3	2719	2,3
Etilac. koncentráció (%)/PrOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,6	1,6	3,4	1	3519	1,8
25	1,6	1,6	2,2	4	4747	1,3
30	1,5	1,5	2,4	2	4321	1,4
40	1,6	1,6	3,5	2	3573	1,8

^a Higanyporoziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

¹² Átlagos pórusátmérő számítása: $4V/S_{BET}$ értékek;

¹³ V_{total}: 1,7 nm-től 15 µm tartományra a pórustérfogat.

¹⁴ V_{Hg}: 15 µm-től 10 nm átmérő tartományra meghatározott pórustérfogat.

¹⁵ V_{BJH}: 1,7-300 nm (BJH-elmélet érvényessége) tartományra becsült pórustérfogat.

¹⁶ V_{mikro}: 2 nm-nél kisebb pórusok becsült pórustérfogata.

16. táblázat: Acetonitril/alkoholok elegyekben készített monolitok pórus tulajdonságainak jellemzésére szolgáló adatok.

Ac.nit. koncentráció (%)/MetOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,6	1,6	1,3	4	7193	0,9
30	1,5	1,5	1,26	-	189	31
Ac.nit. koncentráció (%)/EtOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,6	1,6	1,3	5	6403	1
30	0,7	0,87	280	-	52	56
40	0,04	0,087	38	-	27	7
Ac.nit. koncentráció (%)/PrOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
15	1,5	1,5	3,4	18	4851	1,2
20	1,4	1,5	2	-	4630	1,2
30	0,6	0,7	350	-	41	59
40	0,09	0,2	90	-	26	15

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek

17. táblázat: Aceton/alkoholok elegyekben készített monolitok pórus tulajdonságainak jellemzésére szolgáló adatok.

Ac. koncentráció (%)/MetOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,6	1,6	2	-	5276	1,2
30	1,6	1,7	2,3	-	4622	1,4
40	1,2	1,1	170	-	111	43
Ac. koncentráció (%)/EtOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,5	1,5	1,6	-	5890	1
25	1,4	1,4	1,7	-	5606	1
30	1,4	1,4	2	3	4049	1,4
40	1,3	1,3	160	-	119	43
Ac. koncentráció (%)/PrOH mellett	Pórustérfogat ^a , cm ³ /g				Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
	V _{total}	V _{Hg}	V _{BJH} 10 ⁻³	V _{mikro} 10 ⁻⁵		
20	1,5	1,5	2,1	2	4818	1,2
25	1,4	1,4	1,8	3	5115	1,1
30	1,3	1,3	52	29	295	17
40	1,4	1,3	120	74	163	33

^a Higany-poroziméterrel meghatározott értékek, ^b Gázadszorpcióval meghatározott értékek